

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Filip Turk

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Student:

Filip Turk

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečenaznanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar na savjetima i pomoći prilikom izrade rada.

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Ivanu Stojanoviću na savjetima za eksperimentalni dio rada.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Katedre za zaštitu materijala.

Zahvaljujem se svojoj obitelji na podršci tokom studiranja.

Filip Turk



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Filip Turk**

Mat. Br.:0035186848

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Određivanje prionjivosti premaza elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Determination of coating adhesion using electrochemical impedance spectroscopy**

Opis zadatka:

U radu je potrebno dati prikaz metoda zaštite od korozije koje se danas koriste u zaštiti čeličnih konstrukcija. Zaštita premazima spada u tehnologiju zaštite od korozije koja ima vrlo široku primjenu koja se i danas intenzivno razvija. Opširnije prikazati metodu zaštite čeličnih konstrukcija premazima. Opisati prednosti, nedostatke i područje primjene te trendove razvoja.

U eksperimentalnom dijelu zadatka provesti ispitivanje prionjivosti premaza elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u usporedbi s pull-off metodom. U radu je potrebno provesti i ispitivanje delaminacije premaza uslijed djelovanja katodne zaštite.

Kritički se osvrnuti na dobivene rezultate te dati zaključak.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Rok predaje rada:

1. rok: 25. veljače 2016.

2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.

3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.

2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.

3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA:	III
POPIS TABLICA	IV
POPIS OZNAKA I KRATICA	V
SAŽETAK:	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD	1
2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE	2
2.1 Konstrukcijsko tehnološke mjere	3
2.1.1. Jednostavnija konstrukcija radi lakšeg čišćenja i kvalitetnije zaštite prevlakama	3
2.1.2. Onemogućeno nagomilavanje tekućina i osiguranje lakšeg otjecanja pri eksploataciji i pranju	4
2.1.3. Izbjegavanje konstrukcijskih rješenja koja dovode do procjepa	4
2.1.4. Utjecaj temperature, tlaka i erozije na konstrukciju	5
2.2. Elektrokemijska zaštita	5
2.2.1. Katodna zaštita	5
2.2.1.1. Protektorska zaštita	6
2.2.1.2. Zaštita narinutom strujom	6
2.2.2. Anodna zaštita	7
2.3. Zaštita inhibitorima	7
2.4. Zaštita prevlakama	8
2.4.1. Zaštita metalnim i nemetalnim anorganskim prevlakama	8
3. ZAŠTITA ORGANSKIM PREVLAKAMA	10
3.1. Boje i lakovi	10
3.2. Komponente premaza	11
3.2.1. Vezivo	12
3.2.2. Otapala	14
3.2.2.1. Ekološka regulativa (HOS)	16
3.2.3. Pigmenti	17
3.2.4. Punila	18
3.2.5. Aditivi	18
3.3. Sustav premaza	19
3.3.1. Čimbenici za odabir optimalnog sustava premaza	20
3.4. Priprema površine za premaz	22
3.4.1. Odmašćivanje	22
3.4.2. Ručno mehaničko čišćenje	23
3.4.3. Strojno mehaničko čišćenje	23
3.4.4. Čišćenje vodenim mlazom	23
3.4.5. Čišćenje mlazom abraziva	24
3.4.6. Kemijsko čišćenje	25

3.5. Nanošenje premaza.....	25
4. VODORAZRJEDIVI PREMAZI	26
4.1. Klasifikacija vodorazrjedivih premaza.....	27
4.2. Prednosti, nedostaci i primjena vodorazrjedivih premaza.....	28
5. PREGLED METODA ISPITIVANJA KORIŠTENIH U EKSPERIMENTALNOM DIJELU RADA	29
5.1. Odvajanje uslijed katodne zaštite.....	29
5.1.1. Interpretacija rezultata odvajanja.....	29
5.2. Pull-off test.....	30
5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	31
5.3.1. EIS pomoću ekvivalentnih električnih krugova.....	32
5.3.2. Randlesov ekvivalentni električni krug.....	33
5.3.3. Ekvivalentni krug za porozni premaz.....	35
5.4. Literaturni pregled ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.....	36
6. EKSPERIMENTALNI DIO	37
6.1. Korišteni sustav premaza za ispitivanje.....	37
6.2. Ispitivanje odvajanja premaza uslijed katodne zaštite.....	38
6.3. Pull-off test.....	41
6.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija.....	44
7. ZAKLJUČAK.....	50
8. LITERATURA	51
PRILOZI.....	53

POPIS SLIKA:

Slika 1	Prikaz neprimjerenog (lijevo) i boljeg konstrukcijskog rješenja (desno) [3].....	3
Slika 2	Oblikovanje spremnika i otvora za istjecanje [3].....	4
Slika 3	Jednostrano i dvostrano izveden T-spoj [3].....	4
Slika 4	Konstrukcijsko rješenje zaštite od erozije [3].....	5
Slika 5	Prikaz protektorske zaštite [5].....	6
Slika 6	Prikaz sustava narinutom strujom [5].....	7
Slika 7	Prikaz podjele zaštite prevlaka [6].....	8
Slika 8	Vruće pocinčavanje [9].....	9
Slika 9	Komponente premaza [13].....	11
Slika 10	Utjecaj štetnih plinova na ljudsko zdravlje [15].....	16
Slika 11	Podjela aditiva [12].....	18
Slika 12	Peteroslojni sustav premaza [5].....	19
Slika 13	Brušenje i rotacijska četka [17,19].....	23
Slika 14	Površine prije i nakon čišćenja mlazom abraziva [2].....	24
Slika 15	3 faze postupaka stvaranja filma [5].....	27
Slika 16	Osnovni elementi pull-off ispitivanja [23].....	30
Slika 17	Randlesov ekvivalentni strujni krug [5].....	33
Slika 18	Nyquistov dijagram za Randlesov ekvivalentni krug [2].....	34
Slika 19	Bodeov dijagram za Randlesov ekvivalentni krug [5].....	34
Slika 20	Ekvivalentni električni krug za porozni premaz [26].....	35
Slika 21	Premaz na bazi otapala (lijevo) i premaz na bazi vode (desno).....	37
Slika 22	Priprema uzorka za ispitivanje katodne delaminacije.....	38
Slika 23	Odvojeni dio premaza.....	39
Slika 24	Detaljniji prikaz odvojenog premaza.....	39
Slika 25	Oprema za pull-off test.....	41
Slika 26	Uklanjanje viška ljepila iz sredine valjčića odvijačem.....	42
Slika 27	Ispitivanje prionjivosti premaza	42
Slika 28	VersaSTAT 3.....	44
Slika 29	Čelija za ispitivanje.....	45
Slika 30	Nyquistov dijagram za premaz A za ispitivanje od 48h (lijevo) i 480h (desno).....	45
Slika 31	Nyquistov dijagram za premaz B za ispitivanje od 288 h (lijevo) i 480 h (desno).....	46
Slika 32	Ekvivalentni električni krug za premaz A i B.....	46
Slika 33	Fitani Nyquistov dijagrama za premaz A 48 h	47
Slika 34	Fitani Nyquistov dijagrama za premaz A 480 h.....	47
Slika 35	Fitani Nyquistov dijagrama za premaz B 288 h.....	48
Slika 36	Fitani Nyquistov dijagrama za premaz B 480 h.....	48

POPIS TABLICA

Tablica 1.	10 najvećih svjetskih proizvođača boja i lakova [12].....	11
Tablica 2.	Kemijska i fizikalna svojstva veziva [5].....	13
Tablica 3.	Prikaz nekih od najznačajnijih pigmenata.....	17
Tablica 4.	Sažetak zahtjeva za sustav premaza [16].....	20
Tablica 5.	Kategorije atmosferske korozivnosti prema standardu ISO 12944 [17].....	21
Tablica 6.	Trajnost sustava po ISO 12944 [17].....	22
Tablica 7.	Trend u industriji premaza u Europskoj uniji [2].....	26
Tablica 8.	Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza [12].....	28
Tablica 9.	Prednosti EIS u odnosu na DC tehnike [24].....	31
Tablica 10.	Elementi ekvivalentnog električnog kruga [2,24].....	32
Tablica 11.	Sustav premaza za ispitivanje.....	37
Tablica 12.	Polumjer odvajanja premaza.....	40
Tablica 13.	Rezultati pull-off testa za premaz A.....	43
Tablica 14.	Rezultati pull-off testa za premaz B.....	43
Tablica 15.	Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije.....	49

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
σ	[Pa]	Vlačno naprezanje
F	[N]	Sila
A	[mm ²]	Površina testnog valjčića
E	[V]	Potencijal
I	[A]	Jakost električne struje
Z	[Ω]	Impedancija
R	[Ω]	Otpor
C	[F]	Kapacitet kondenzatora
C_{dl}, CPE_p, Q_2, C_1	[F]	Kapacitet dvosloja
R_{el}, R_{Ω}, R_1	[Ω]	Otpor elektrolita
R_p, R_2	[Ω]	Otpor premaza
R_{CT}, R_3	[Ω]	Otpor osnovnog metala
$ Z $	[Ω]	Apsolutna vrijednost impedancije
Q_1, CPE_C, C_2	[F]	Kapacitet premaza
t	[h]	Vrijeme trajanja procesa
φ		Fazni kut
ω	[s ⁻¹]	Kružna frekvencija

POPIS KRATICA

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

AC – izmjenična struja

DC – istosmjerna struja

2K – dvokomponentna veziva

1K – jednokomponentna veziva

FH – veziva koja otvrdnjavaju pomoću vlage iz zraka

SAŽETAK:

Završni rad sastoji se od teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu rada opisane su metode zaštite od korozije koje se danas koriste. Jedan način zaštite metala od korozije je zaštita premazima. U radu je detaljnije opisana zaštita premazima, područje primjene i današnji razvoj takvog načina zaštite.

U eksperimentalnom dijelu rada ispitana je prionjivost dvije vrste premaza nanesenih na opći konstrukcijski čelik. Korištene metode su elektrokemijska impedancijska spektroskopija i pull-off test. Ispitao se otpor premaza na bazi vode i otapala u cilju zaštite čeličnih konstrukcija. Istim ciljem, provedeno je ispitivanje odvajanja premaza uslijed katodne zaštite (katodna delaminacija premaza).

Ključne riječi: zaštita od korozije, zaštita premazima, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, pull-off test, premaz na bazi vode, premaz na bazi otapala, katodna zaštita, katodno odvajanje

SUMMARY

This bachelor thesis consists of a theoretical and an experimental part.

The methods of protection against corrosion which are being used nowadays are described in the theoretical part. One way of protecting the metal against corrosion is the use of protective coatings. This thesis describes more thoroughly the protection with coatings, its area of use and the today's development of such means of protection.

The experimental part analyses the adherence of two kinds of coatings applied to a basic construction steel. Used methods are the electrochemical impedance spectroscopy and the pull-off test. The impedance of water- and solvent-based coatings is being analysed with the aim of improving the protection of steel structures. The cathodic disbondment test was carried out due to cathodic protection with the same goal.

Key words: corrosion protection, protective coatings, electrochemical impedance spectroscopy, pull-off test, water-based coating, solvent-based coating, cathodic disbondment test, cathodic protection

1. UVOD

Korozija je kemijsko trošenje materijala djelovanjem plinovitog ili kapljevitoz medija pri čemu nastaju čvrsti, otopljeni ili plinoviti produkti [1].

Najčešće posljedice korozije su smanjenje mase i dimenzija, povećanje hrapavosti, pojave pukotina, narušen izgled, povećanje električnog otpora, smanjenje opteretivosti. Korozija nije moguća samo kod metala, već korodirati mogu i drugi materijali kao keramika, staklo, polimeri i beton [1, 2].

Najraširenija metoda zaštite od korozije je nanošenje prevlaka na površinu proizvoda. Čak $\frac{3}{4}$ metalnih konstrukcija je zaštićeno organskim prevlakama koje kompaktnima čini organska tvar koja stvara opnu na površini metala, tj. premaz. Nanošenjem premaza metalni i nemetalni konstrukcijski materijali odvajaju se od agresivne okoline, te se na taj način zaštićuju od korozije. Izbor prevlake ovisi o zahtjevima s njezinom funkcijom i vremenu trajanja, uzimajući u obzir i ekonomske čimbenike [2].

Korozija skraćuje vijek trajanja proizvoda, poskupljuje održavanje, uzrokuje zastoje u radu, pogoršava kvalitetu proizvoda. Element koji korodira, može biti vitalni dio nekog sklopa, što povlači velike gubitke u radu. Upravo su zato napravljena brojna istraživanja, kojima je cilj kontrolirati troškove nastale zbog korozije. Podaci Svjetske korozijske organizacije govore da su za 2011. troškovi procijenjeni na 3300 milijardi USD, što potvrđuje kako troškovi nastali uslijed korozije još uvijek nisu pod kontrolom [2].

2. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE

Proučavanje procesa oštećivanja materijala nužno je kako bi se uspješno mogle pronaći zaštitne metode. Tehnologije zaštite konstrukcijskog materijala ima dva pravca djelovanja. Teorijski, koji se bavi proučavanjem procesa oštećivanja i praktični koji se odnosi na metode zaštite [2].

Metodama zaštite od korozije koče se ili sprječavaju pojave različitih vrsta i oblika korozijskih razaranja, a temelje se na:

- smanjenju ili poništenju uzroka oštećivanja
- povećanju otpora koji se opire djelovanju uzroka oštećivanja [2].

Ova se dva načela mogu iskoristiti na tri načina :

- promjenom unutarnjih čimbenika oštećivanja
- promjenom vanjskih čimbenika oštećivanja (temperatura, naprezanje, brzina gibanja, električni potencijal)
- odvajanjem konstrukcijskog materijala od medija (nanošenjem prevlaka)

Metode koje se koriste za zaštitu čeličnih konstrukcija od korozije:

1. Konstrukcijsko tehnološke mjere
2. Primjena korozijski postojanih metala
3. Elektrokemijska zaštita
 - katodna zaštita
 - anodna zaštita
4. Zaštita inhibitorima korozije
5. Zaštita prevlačenjem
 - zaštita metalnim prevlakama
 - zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama [3].

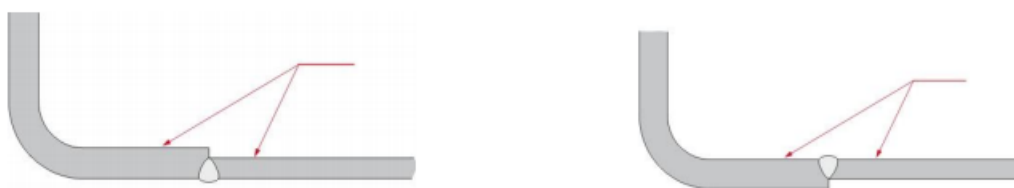
2.1 Konstrukcijske i tehnološke mjere

Konstrukcijske i tehnološke mjere mogu znatno usporiti korozijski proces i produžiti vijek trajanja opreme. Potrebno je birati onaj tehnološki proces izrade koji daje proizvode što homogenije strukture i teksture, sa što manje zaostalih naprezanja i sa što glađom površinom. U cilju zaštite potreban je i zajednički rad konstruktora, tehnologa i stručnjaka za koroziju tijekom procesa projektiranja. Prilikom procesa projektiranja preporučljivo je pridržavati se nekih od smjernica kao što su :

1. Jednostavnija konstrukcija radi lakšeg čišćenja i kvalitetnije zaštite prevlakama.
2. Onemogućiti nagomilavanje vode ili agresivnih tekućina, osigurati da one mogu lako otjecati pri eksploataciji i pranju.
3. Izbjegavati konstrukcijska rješenja koja dovode do nastanka procjepa.
4. Izbjegavati temperature, tlakove, naprezanja, oštre zavoje u cjevovodima [2,3].

2.1.1. Jednostavnija konstrukcija radi lakšeg čišćenja i kvalitetnije zaštite prevlakama

Jednostavnija konstrukcija odnosi se na izvođenje skošenja na rubovima i bridovima jer u procesu sušenja boje može doći do manjih ili većih nezaštićenih područja koja dovode do korozijskih oštećenja.

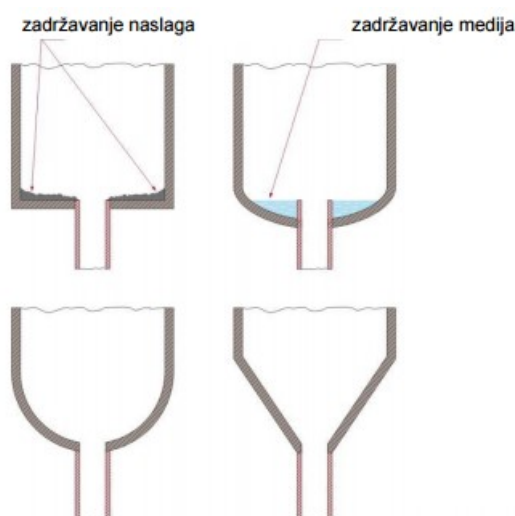


Slika 1. Prikaz neprimjerenog (lijevo) i boljeg konstrukcijskog rješenja (desno) [3]

Bitno je da materijal koji se zaštićuje bude u jednoj razini, bez oštih prelaza kako bi se onemogućio proces nakupljanja vlage i nečistoća, slika 1. Osim toga, prilikom konstruiranja potrebno je omogućiti konstrukciju unutrašnjih dijelova, kako bi se ona mogla relativno jednostavno zaštititi [3].

2.1.2. Onemogućeno nagomilavanje tekućina i osiguranje lakšeg otjecanja pri eksploataciji i pranju

Najčešći uzrok korozije je nakupljanje vode. Prilikom konstruiranja, potrebno je konstrukcijom onemogućiti nagomilavanje vode jer upravo te naslage vode dovode do korozije. Nagomilavanje vode moguće je i kod istjecanja, stoga je potrebno konstrukciju projektirati na taj način da nema naslaga vode ili drugih agresivnih tekućina.



Slika 2. Oblikovanje spremnika i otvora za istjecanje [3]

Na slici 2. prikazana su neka od konstrukcijskih rješenja koja umanjuju mogućnost pojave korozije [3].

2.1.3. Izbjegavanje konstrukcijskih rješenja koja dovode do procjepa

Izbjegavanje pojave procjepa moguće je izbjeći pravilnim konstrukcijskim rješenjem.

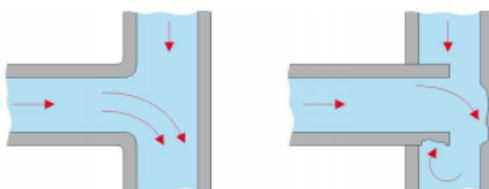


Slika 3. Jednostrano i dvostrano izveden T-spoj [3]

Na slici 3. prikazano je dobro konstrukcijsko rješenje (desno) i rješenje kod kojeg je moguća pojava procjepa (lijevo). U praksi prednost imaju ispravno izvedeni vijčani spojevi od spojeva zakovicama [3].

2.1.4. Utjecaj temperature, tlaka i erozije na konstrukciju

Povećanje temperature itekako utječe na pojavu korozije. Isparavanjem medija dolazi do povećane koncentracije medija, a time i do razaranja. Spremnike je potrebno konstruirati na način da se izbjegavaju mrtvi kutovi, kod kojih bi došlo do nakupljanja medija.



Slika 4. Konstrukcijsko rješenje zaštite od erozije [3]

Erozijska korozija razara površinu metala, stoga je potrebno konstrukcijskim rješenjem ublažiti radijuse i povećati promjere cijevi kako bi se smanjila brzina fluida. Na slici 4. prikazana su dva rješenja (lijevo) i rješenje s prekidanim gibanjem fluida i zastojima koji uzrokuje eroziju [2, 3].

2.2. Elektrokemijska zaštita

Elektrokemijska zaštita se koristi kod konstrukcija koje nisu lako pristupačne za održavanje, kao naprimjer konstrukcije zaštićene premazima. Primjenjuje se za ukopane i uronjene konstrukcije, kao što su cjevovodi, lučka postrojenja, brodovi, spremnici. Elektrokemijska korozija ovisno o načinu polarizacije može se podijeliti na anodnu i katodnu [2].

2.2.1. Katodna zaštita

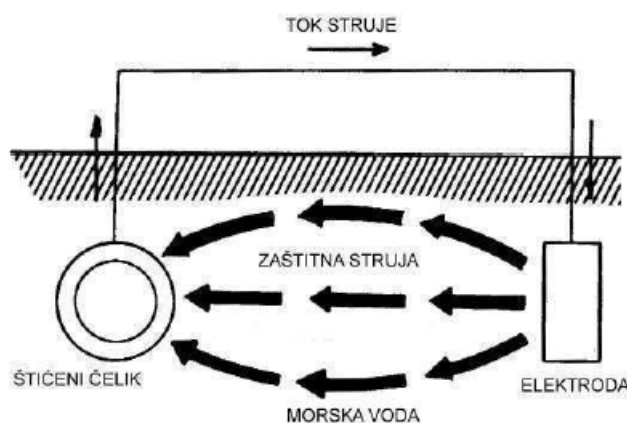
Katodna zaštita se bazira na činjenici da metal uključen u strujni krug kao katoda ne korodira, a može se postići na dva načina :

- protektorskom zaštitom
- zaštita narinutom strujom [2]

Temelji se na usporavanju korozije na način da se elektrokemijski potencijal metala pomiče u negativnom smjeru. Ovisno o odabranom načinu izvedbe katodne zaštite, elektroni se privode k metalu, sve dok potencijal ne padne niže od zaštitne vrijednosti koja je jednaka ravnotežnom potencijalu anode. Na taj način štićeni metal postaje imun. [2, 4]

2.2.1.1. Protektorska zaštita

Protektorska zaštita se provodi spajanjem s neplemenitijim metalom u galvanski članak gdje je protektor anoda. Ona se ionizacijom otapa i daje katione i elektrone koji odlaze na šticeu konstrukciju. Protektori se često nazivaju i žrtvenim anodama zato što se troše u cilju zaštite metala. Struja protječe sustavom zbog razlike potencijala. Protektorska zaštita koriste se na pokretnim objektima i na mjestima gdje može doći do požara ili eksplozije. Na slici 5. prikazan je sustav protektorske zaštite za ukopanu konstrukciju.

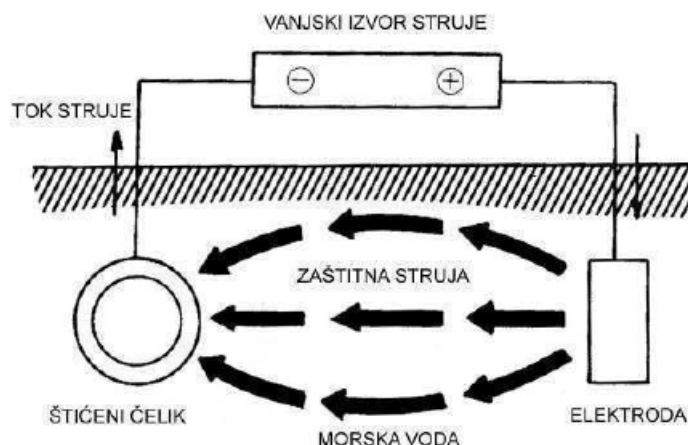


Slika 5. Prikaz protektorske zaštite [5]

Za zaštitu čeličnih konstrukcija najčešće se koriste protektori od Zn, Mg, Al i njihove legure [2, 4].

2.2.1.2. Zaštita narinutom strujom

Ovim načinom zaštite se zaštićuju metalne konstrukcije u morskoj vodi, tlu, i drugim vodljivim sredinama. Kako bi se zaštita ostvarila, potrebni elementi su izvor istosmjerne struje, anoda i kabeli. Struja polazi od pozitivnog pola dolazi do anode, a zatim prolazi kroz elektrolit. Preko elektrolita struja ulazi u metal i vraća se na negativan pol izvora struje. Najčešći izvori struje su ispravljači izmjenične struje ili generatori istosmjerne. Najpoželjnija anoda je platinska, ali zbog njene visoke cijene koriste se anode od tantala, nikala, i titana. Moguće je korištenje i anoda od starog željeza, koje su primjenu našle radi veoma niske cijene. Djelotvorna zaštita čelika se ostvaruje ako je vrijednost zaštitnog potencijala između $-1.05 < E < -0.8$, prema referentnoj elektrodi Ag/AgCl u morskoj vodi. Ako je vrijednost potencijala negativnija od -1.05 , dolazi do prebrzog trošenja anoda, što može rezultirati vodikovom bolesti, ljuštenjem prevlaka i razaranjem premaza [2, 4].



Slika 6. Prikaz sustava narinutom strujom [5]

2.2.2 Anodna zaštita

Anodna zaštita je tehnika zaštite metala od korozije koja se izvodi polarizacijom konstrukcije u anodno područje potencijala u kojem se metal nalazi u pasivnom stanju. Najčešći primjer anodne zaštite je zaštita čeličnog spremnika za čuvanje sumporne kiseline. Nedostatak anodne zaštite je previsoka cijena opreme [2].

2.3 Zaštita inhibitorima

Inhibitori se koriste za kočenje korozije metala u elektrolitima i vlažnim plinovima, a katkad i u ugljikovodičnim kapljevinama. Opća podjela inhibitora je na anorganske i organske, a prema načinu rada se mogu podijeliti na anodne, katodne i mješovite [1].

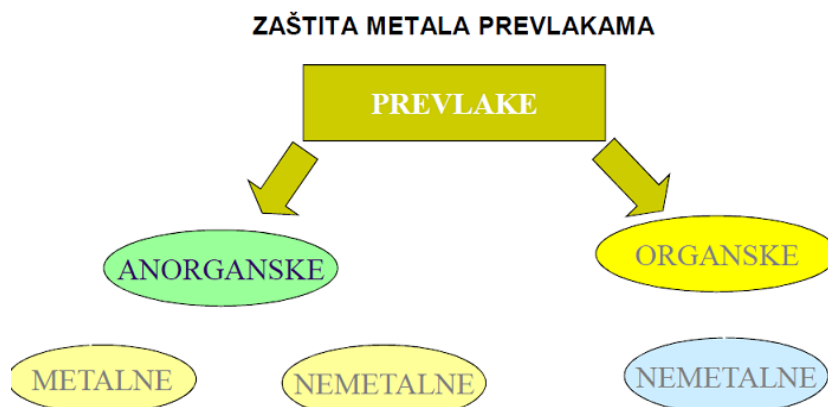
Anodni inhibitori koče ionizaciju metala. Mogu se podijeliti na pasivatore i taložne inhibitore. Pasivatori su kromati, molibdati, volframati i vanadati koji u otopinama s pH 5-9 prevode Fe, Ni Co i njihove legure u pasivno stanje. Taložni inhibitori s ionima nastalim na lokalnim anodama, daju slojeve netopljivih korozijskih produkata [1].

Katodni inhibitori koče katodnu reakciju ili djeluju kao taložni inhibitori tvoreći na lokalnim katodama neotopljive produkte [2].

Mješoviti inhibitori usporavaju i anodnu i katodnu reakciju. To su najčešće organski spojevi koji se adsorbiraju na metalnu površinu i tvore spojeve u obliku zaštitnih monomolekulskih filmova. To su želatina, škrob, tanin, itd [2].

2.4. Zaštita prevlakama

Isto kao i zaštita inhibitorima, zaštita prevlakama svodi se na stvaranje prevlake između metala i okoline. Osim zaštite od korozije, svrha prevlaka može biti postizanje određenih fizikalnih svojstava površine, zaštita od mehaničkog trošenja, postizanje estetskog dojma, povećanje dimenzija istrošenih dijelova [7].



Slika 7. Prikaz podjele zaštite prevlaka [6]

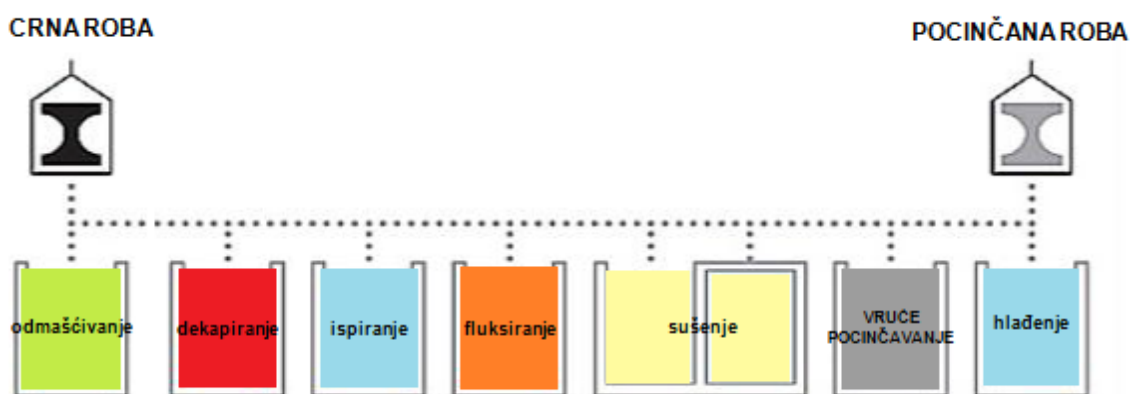
Kao što je prikazano na slici 7., prevlake se mogu podijeliti na anorganske i organske. Organske prevlake biti će opširnije opisane u sljedećem poglavlju. Anorganske se mogu podijeliti na metalne i nemetalne dok su organske samo nemetalne [6].

2.4.1. Zaštita metalnim i nemetalnim anorganskim prevlakama

Nanošenje metalnih prevlaka naziva se metalizacijom ili platiniranjem, a može se provesti fizikalnim ili kemijskim putem. Za zaštitu strojarskih konstrukcija najčešće se koriste galvanizacija, vruće uranjanje i prskanje metala [2, 7].

Galvanizacija, odnosno elektroplatanje, služi za obradu metalnih predmeta u elektrolitu uz primjenu električne struje. Element koji se štiti, spaja se kao katoda, na negativan izvor istosmjernje struje. Anoda se spaja na pozitivan pol, a može biti topljiva ili netopljiva. Prevlake su debljine od 0,1 μm do 1 mm. Galvanizacijom se postiže dobra zaštita od korozije, smanjeno trošenje, zaštitno-dekorativni učinak, smanjen električni otpor na kontaktima [2].

Vruće uranjanje spada u postupak fizikalne metalizacije. Kako bi ovaj postupak uspio, potrebno je da talište podloge mora biti mnogo više od tališta prevlake. Radi čvrstog prijanjanja prevlake na površinu metala, mora postojati mogućnost međusobnog legiranja metala podloge i prevlake. Podloga se mora dobro pripremiti određenim postupkom čišćenja površine. Najpoznatiji postupak vrućeg uranjanja je pocinčavanje kod kojeg je temperatura taline približno jednaka 450 °C. Na slici 8. prikazan je najpoznatiji postupak vrućeg uranjanja, odnosno vruće pocinčavanje. Postupak se sastoji od odmašćivanja, dekapiranja, ispiranja, fluksiranja, sušenja, pocinčavanja i hlađenja, a dobivena svojstva pocinčanog metala su korozijska svojstva cinka i konstrukcijska svojstva čelika [8, 9].



Slika 8. Vruće pocinčavanje [9]

Na slici 8. prikazan je najpoznatiji postupak vrućeg uranjanja, odnosno vruće pocinčavanje. Postupak se sastoji od odmašćivanja, dekapiranja, ispiranja, fluksiranja, sušenja, pocinčavanja i hlađenja, a dobivena svojstva pocinčanog metala su korozijska svojstva cinka i konstrukcijska svojstva čelika [9].

Postupak zaštite metala prskanjem se svodi na mlaz kapljica, koji je stvoren strujom medija, udara u podlogu pri čemu se kapljice splošte, hlade i skrućuju. Prednosti ovog postupka su zaštita velikih konstrukcija, jednostavan princip rada, zaštita izravno na terenu, jednostavna primjena za naknadnu zaštitu [8].

Zaštita nemetalnim anorganskim prevlakama ostvaruje se emajliranjem. Proces emajliranja je postupak kojim se na metalnu površinu nanese sloj mljevenog stakla, koji pečenjem tvori glatku i lijepu prevlaku koja izvrsno štiti metal [2].

3. ZAŠTITA ORGANSKIM PREVLAKAMA

Kao što je ranije napomenuto, zaštita organskim prevlakama je najrašireniji postupak zaštite metala. Nanose se radi korozijske zaštite na osnovni metal ili kao dodatna zaštita na metalne ili nemetalne anorganske prevlake. Organske prevlake nastaju nanošenjem organskih premaznih sredstava (bojenjem i lakiranjem), podmazivanjem, plastifikacijom (prevlačenje plastičnim masama), gumiranjem i bitumenizacijom. Boje i lakovi rabe se za premazna sredstva i za gotove prevlake nastale njihovim sušenjem. Također se nazivaju naličima ili premazima [2, 10].

3.1. Boje i lakovi

Jedna od najkorištenijih metoda zaštite čelika je uporaba boja. Mala je razlika između boje i premaza. Premaz je općenitiji opis materijala, koji primijenjen na podlogu stvara suhi film, dok se izraz boja koristi za opis pigmentnih materijala kao drugačijih od bezbojnih filmova koje nazivamo lakovi. Vrlo važna prekretnica za boje i lakove bio je prvi svjetski rat zbog korištenja oružja koja su bila izložena atmosferskim uvjetima, a i masovna proizvodnja automobila. Boja se generalno koristi kako bi se zaštitio čelik na tri različita načina :

- sprječavanje bilo kakvog doticaja površine čelika s vodom i zrakom
- sprječavanje korozije dodavanjem pigmenata, na način da se stvori pasivacijski sloj
- sprječavanje čelika na način da se boje troše umjesto čelika [11].

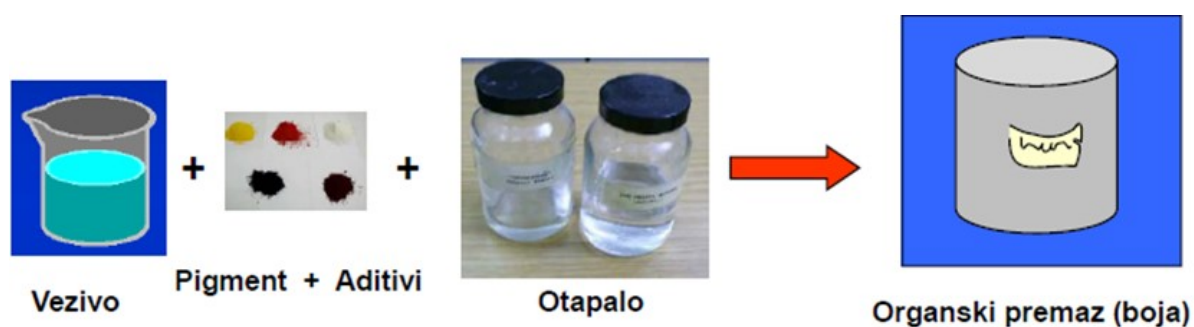
U tablici 1. prikazani su najveći svjetski proizvođači boja i lakova. Prikazane su imena tvrtka i zemlje gdje su stacionirane. U 10 najvećih proizvođača našlo se tri iz SAD-a, dok prvo mjesto drži tvrtka Akzo Nobel iz Nizozemske [2, 11, 12].

Tablica 1. 10 najvećih svjetskih proizvođača boja i lakova [12]

1.	Akzo Nobel	Nizozemska
2.	ICI	Velika Britanija
3.	Shervin	SAD
4.	Du Pont	SAD
5.	PPG	SAD
6.	BASF	Njemačka
7.	Nippon	Japan
8.	Total Sigma Kalon	Francuska
9.	Kansai	Japan
10.	Tikkurila	Finska

3.2. Komponente premaza

Premaz je naziv za jedan ili više međusobno povezanih slojeva na nekoj podlozi koji stvaraju suhi film. Komponente premaza mogu se podijeliti na vezivo, otapalo, pigmente, punilo i aditive. Na slici 9. prikazana je podjela komponenti premaza [2].

**Slika 9. Komponente premaza [13]**

3.2.1. Vezivo

Veziva su nositelji premaza, koji povezuju komponente u homogenu cjelinu. Veziva stvaraju film pa snose najveći dio odgovornosti za mehanička i kemijska svojstva premaza. Mogu se podijeliti na prirodna i umjetna, no najčešća podjela je prema načinu sušenja. Sušenje veziva može biti fizikalno i kemijsko sušenje. Kemijsko sušenje se može podijeliti na oksidacijsko, poliadicijom i polikondenzacijom. Važna veziva su na osnovi sušivih masnih ulja, poliplasta, derivata celuloze, prirodnih smola, prirodnog ili sintetičkog kaučuka i bituminoznih tvari [2,12].

Epoksidne smole mogu biti :

- jednokomponentna premazna sredstva koja se peku, od kojih su neka vodorazrjeditelja
- dvokomponentna premazna sredstva koja otvrdnjuju katalitički ili pečenjem

Epoksidni premazi najčešće se izvode kao dvokomponentni, pri čemu je glavni sastojak prve komponente epoksidna smola, a drugi sastojak može biti otvrdnjivač. Trajanje polimerizacije i otvrdnjivanja epoksidne smole ovisi o vrsti smole, aditivu za otvrdnjavanje, temperaturi okoline, debljini sloja premaza i relativnoj vlazi zraka [2].

Poliuretani (PUR) su smole koje čine premazna sredstva koja mogu biti jednokomponentna ili dvokomponentna. Jednoskomponentna otvrdnjuju djelovanjem vlage iz zraka, pečenjem na temperaturi višoj od 85 °C ili su veziva modificirana sušivim uljima i alkidima. Premazi poliuretana jedan su od rastućih segmenata u industriji boja i lakova. Neke od prednosti poliuretana su :

- visoka elastičnost kombinirana s dobrom tvrdoćom
- visoka otpornost na abraziju
- visoka kemijska otpornost
- vrlo dobra otpornost na vremenske utjecaje
- sušenje pri relativno niskim temperaturama.

Najkvalitetnije prevlake daju dvokomponentni premazi od izocijanatnog i poliestreskog dijela pomoću kojih se dobivaju neka od gore nabrojanih svojstva, koja se mogu klasificirati kao prednosti.

Poliuretani mogu biti ugrađeni u premaze s organskim otapalima kao i one s vodom. Vodeni poliuretani su nova generacija poliuretanskih premaza pri čemu je reakcijski mehanizam različit od onog kod otapalnih sustava [2,12].

Vodotopive smole su alkidi poliesteri, poliakrilati, epoksidi, epoksi esteri. Vodotopive boje imaju relativno nizak sadržaj suhe tvari i zahtijevaju relativno veliku količinu organskih otapala, kako bi se osigurala vodotopivost i stvaranje filma. Neke od prednosti su :

- široko područje sušenja
- širok niz primjenskih mogućnosti (uranjanje, polijevanje, štrcanje, elektrotalozenje) [12].

Tablica 2. Kemijska i fizikalna svojstva veziva [5]

Vezivno sredstvo premaza	Svojstva							
	Postojanost nijanse i sjaja u atmosferijama	Mehanička postojanost	Toplinska postojanost	Otpornost na vodu	Otpornost na sol za otapanje leda (poledice)	Kemijska postojanost		
						- na kiseline	- na lužine	-na pare otapala
Alkid	±	±	-	±	-	±	-	±
Epoksidester	±	±	±	±	±	-	-	±
Uretanalkid	±	±	±	±	-	±	±	±
Poliakrilat	+	±	-	±	-	-	-	-
Polivinil	±	±	-	+	-	+	+	-
Klorkaučuk	±	±	-	+	+	+	+	-
Silikon	+	±	+	+	-	-	-	-
Silikat	±	+	+	+	+	-	-	+
2K-epoksid	-	+	±	+	+	±	+	+
2K-Poliurean	+	+	+	+	+	+	±	+
1K-Poliuretan FH	±	+	+	+	+	+	±	+
2K-Katran/Epoksid	-	+	±	+	+	+	+	-
1K-Katran/Poliuretan FH	-	+	±	+	+	+	+	-
+ visoka, ± srednja, - mala 2K – dvokomponenta veziva, 1K – jednokomponenta veziva, FH – veziva koja otvrdnjavaju pomoću vlage iz zraka								

U tablici 2. prikazana su kemijska i fizikalna svojstva veziva premaza, koja u ovom poglavlju nisu detaljno objašnjena. Ovisno o vrsti vezivnog sredstva i kemijskom i fizikalnom svojstvu pridodane su ocjene. Visoku ocjenu predstavlja +, srednju +-, dok nisu ocjenu predstavlja - .

3.2.2. Otapala

Otapala su hlapivi organski spojevi u kojima se vezivo otapa, ali ne dolazi do kemijskih promjena. S izuzetkom vode, sva su otapala razrjeđivači, a koriste se u bojama, lakovima organskih spojeva niske molekularne mase. Pomoću otapala dobiva se potrebna viskoznost kako bi se zaštitno sredstvo moglo nanijeti na površinu [2, 12].

Otapala se mogu podijeliti na tri skupine :

- ugljikovodici
- derivati ugljikovodika s kisikom
- klorirani ugljikovodici [12].

Ugljikovodici se dijele na :

- alifatske ugljikovodike
- aromatske ugljikovodike
- terpene [12].

Dok derivati ugljikovodika s kisikom na :

- alkohole
- ketone
- estere
- glikole [12].

Alifatski ugljikovodici su organski spojevi sastavljeni od ugljika i vodika. Dobro otapaju mineralna ulja, masna ulja, voskove, parafin, kaučuk, poliizobuten. U industriji se najviše koriste benzini kao otapala ili razrjeđivači za uljne boje, alkidne smole, klor kaučuk, katrane. Benzini se mogu podijeliti na lako, srednje i teško hlapive smjese [12].

Aromatski ugljikovodici imaju visoku sposobnost otapanja za razliku od alifatskih ugljikovodika. Pomoću aromatskih ugljikovodika moguće je otapati ricinusovo ulje, uljem modificiranih alkidnih smola, zasićenih poliesterskih smola, polistirena, poliakrilata. Glavnu primjenu nalaze kao otapala u umrežavajućim lakovima [2, 12].

Alkoholi se razlikuju od ugljikovodika samo po jednoj hidroksilnoj skupini, međutim i to je dovoljno da imaju različita svojstva. Butanol je najzastupljeniji u proizvodnji boja i ima odličnu sposobnost otapanja nekih prirodnih i sintetskih smola, masti i ulja, povoljno djeluje na razlijevanje, sprječava efekt magljenja. Uz butanol, još jedan bitan alkohol naziva se propanol, a još više se rabi njegov izomer izo-propanol. Oni služe za vlaženje nitroceluloze, a također i kao latentna otapala u nitro lakovima. Postoji još benzilni alkohol, cikloheksanol i diaceton koji pripada grupi i alkohola i ketona [2, 10, 12].

Esteri su bistre, bezbojne tekućine često ugodna i voćnog mirisa. Vrlo su hlapivi i kemijski stabilni. Imaju sposobnost otapanja polarnih tvari. Najvažniji esteri za boje i lakove su acetati. Acetati se mogu podijeliti na etil- acetat, butil-acetat, butil-laktat. Imaju dovoljnu hlapivost kako bi ishlapili iz boje, ali ona je dovoljno niska da spriječimagljenje, nedostatke u razlijevanju, kratere [2, 12].

Ketoni su bistre, bezbojne, vrlo pokretne tekućine koje imaju karakterističan miris. Hlapivi su, kemijski stabilni i imaju visoku sposobnost otapanja. Niži ketoni dobro otapaju polarne smole, masti ulja i manje polarne tvari, dok viši dobro otapaju nepolarne smole, polimere i kopolimere. Jedan od ketona je aceton, koji ima odlična svojstva otapanja i vrlo visoku hlapivost. Metil izobutil se koristi u industriji kao univerzalno otapalo za postizanje dobrog razlijevanja i sjaja. Postoje još cikloheksanon i izoforon [2, 12].

Nakon što je detaljnije objašnjena funkcija otapala, te pojedina otapala u podjeli potrebno je znati koje otapalo čini najbolji izbor, odnosno koji su bitni čimbenici za izbor otapala.

Čimbenici se mogu klasificirati na :

- sposobnost otapanja
- vrelište ili destilacijski interval
- hlapivost
- točka plamišta
- cijena
- otrovnost [12].

3.2.2.1. Ekološka regulativa (HOS)

HOS ili hlapivi organski spoj je svaki spoj čija je početna točka vrelišta niža ili jednaka 250 °C, izmjerena pri standardnom tlaku od 101,3 kPa. Oni su sastavni dio određenih boja, lakova i organskih otapala. Sadržaj hlapivi organskih spojeva je masa hlapivih organskih spojeva izražena u gramima po litri (g/l) u proizvodu koji se sprema za uporabu. Kao što je napomenuto, premazi koji sadrže otapala otpuštaju pare koje mogu biti štetne za ljude, ali i cijeli okoliš. Zato je pod utjecajem Europske unije, Vlada republike Hrvatske donijela zakon koji opisuje granično korištenje otapala. U današnje vrijeme, zbog ekološke regulative, više se nastoje koristiti premazi na bazi vode u odnosu na premaze na bazi otapala. Koriste se premazi s većim sadržajem suhe tvari koji sadrže manje otapala, ali je i moguća zamjena klasičnih boja, bojama s visokim sadržajem suhe tvari [2,14,15].



Slika 10. Utjecaj štetnih plinova na ljudsko zdravlje [15]

Kao što je prikazano na slici 10., ekološka regulativa, probuđuje svijest poduzeća koja koriste premaze, kako ne bi došlo do emisije štetnih plinova, što bi rezultiralo utjecajem na ljudsko zdravlje, ali i na zagađenje okoliša.

3.2.3. Pigmenti

Pigmenti su prirodne ili umjetne praškaste tvari koje se ne otapaju u vezivu i zaštićenom sloju daju boju. Pravilnim korištenjem pigmenata moguće je izbjeći koroziju. U jednom premazu moguće je koristiti više pigmenata od kojih svaki ima neka od zaštitnih svojstva. Uloga pigmenata je da premaz bude neproziran, da se povećaju mehanička, kemijska i termička svojstva, poboljša refleksija, ali i smanji zagrijavanje i fotodestrukcija [2, 4, 16].

Djelovanje pigmenta može se klasificirati kao pasivirajuće, inhibitorsko, neutralizirajuće i djelovanje katodnom zaštitom. Kod pasivirajuće zaštite na metalnoj površini se stvaraju pasivni oksidi. Inhibitorsko djelovanje je djelovanje između pigmenta i veziva ili pigmenta i okoline pri čemu nastaje inhibitor korozije. Neutralizirajuće se temelji na lužnatim svojstvima koji neutraliziraju kiselinu iz okoline, dok katodnu zaštitu omogućuju pigmenti koji imaju negativniji potencijal od potencijala metala koji se štiti [4].

U tablici 3. prikazani su neki od najznačajnijih pigmenata. Prikazana je njihova primjena, način na koji djeluju, naziv i sastav.

Tablica 3. Prikaz nekih od najznačajnijih pigmenata [2]

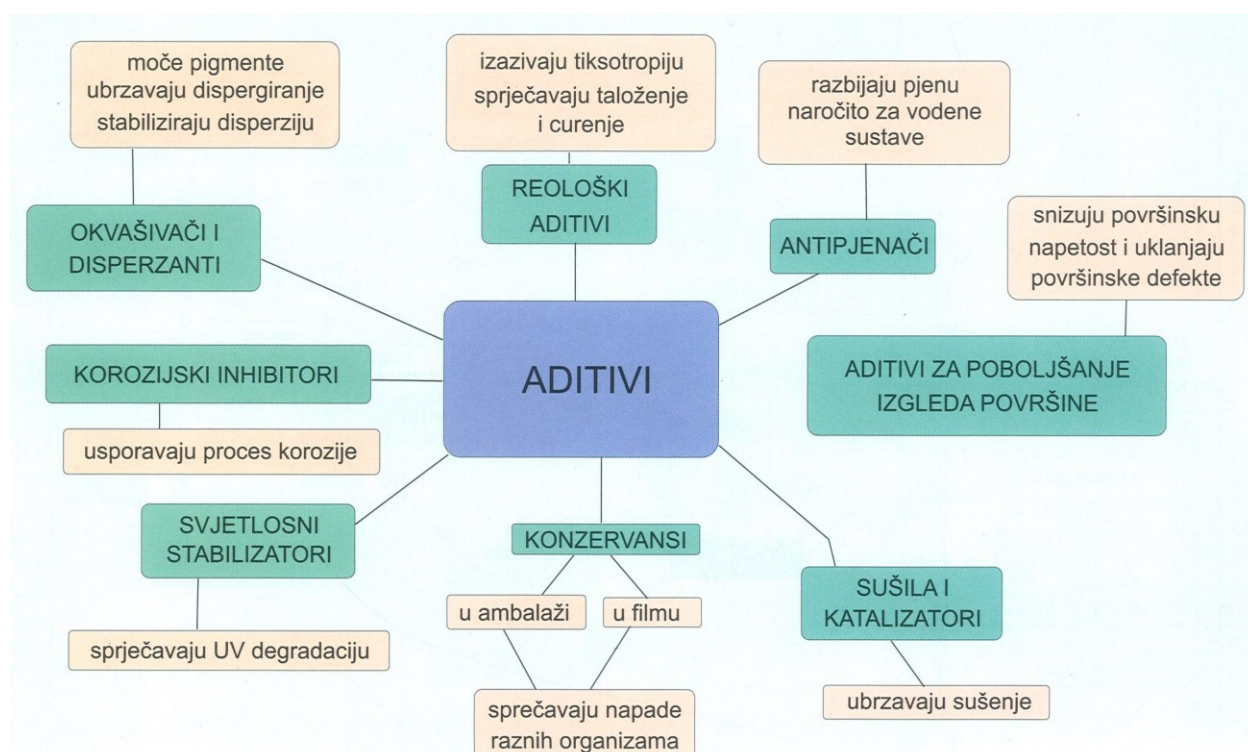
Pigment	Mehanizam djelovanja	Primjena
Olovni minij	Pasivira željezo	Temeljni premaz
Olovni sulfat	Inhibitorsko, neutralizirajuće	Podvodne boje
Bazični olovni karbonat	Neutralizacija kiselih tvari	Vlažna atmosfera
Olovni kromat	Pasivira željezo	Dodaje se temeljnom premazu
Olovna gled	Neutralizacija kiselih tvari	Dekorativne svrhe
Olovni suboksid	Pasivira željezo	Za temeljni premaz
Cinkovi kromati	Pasivira Fe, Al, Mg	Vrlo važni zaštitni pigmenti
Cinkovo bjelilo	Neutralizirajuće djelovanje	Dobro apsorbira ultraljubičasto svjetlo
Cink u prahu	Katodna zaštita čelične površine	Dodaje se temeljnom premazu
Titanov dioksid	Inertni pigment	Inertan prema kemijskim i atmosferskim uvjetima
Crni pigmenti	Inertni pigment	Pigmenti za toplotalne boje

3.2.4. Punila

Punila su anorganski pigmenti koji posjeduju beznačajnu pokrivenost. U boje se uglavnom dodaju kako bi se kontrolirala reološka svojstva, za poboljšanje mazivosti, za kontrolu sjaja, poboljšanje mehaničkih svojstava, za otpornost prema difuziji vode i agresivnih plinova. Prema kemijskom sastavu, mogu se svrstati u sulfate, karbonate, okside i silikate [12].

3.2.5. Aditivi

Aditivi se u premaz dodaju u vrlo malim količinama, ali imaju značajan utjecaj na svojstva. Dodaju se kako bi spriječili neke od nedostataka premaza, a prilikom dodavanja potrebno je paziti na koncentraciju dodanog aditiva. Na slici 11. prikazana je podjela aditiva i objašnjenje svakog dijela podjele [2, 12].

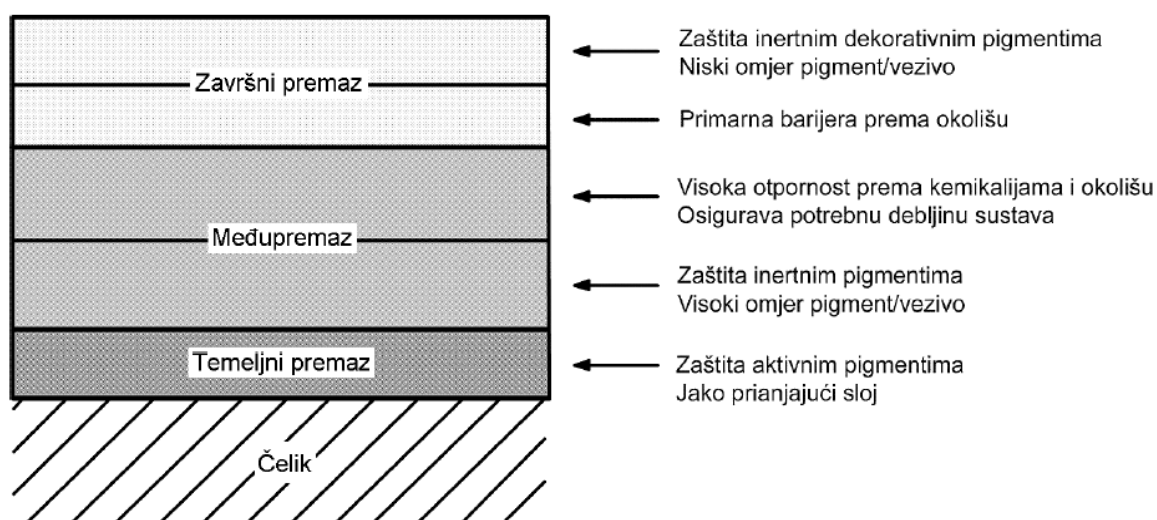


Slika 11. Podjela aditiva [12]

3.3. Sustav premaza

Vrsta premaza u višeslojnom sustavu, slika 12, može se podijeliti na :

- temeljni premaz
- međupremaz
- završni premaz [2, 16].



Slika 12. Peteroslojni sustav premaza [5]

Temeljni premaz nanosi se direktno na metale, pri čemu je potrebno osigurati dobru prionjivost na podlozi. Zaštita se odvija aktivnim pigmentima [2, 5].

Međupremaz se može sastojati od jednog ili više sloja, a nalazi se između završnog i temeljnog premaza. Zaštita se odvija inertnim pigmentima, pri čemu se koristi visoki omjer pigmenta i veziva [2, 5].

Završni premaz se nanosi na međupremaz i daje neke od karakteristika kao što su nijanse boje, stupanj sjaja, izgled i otpornost na vanjske utjecaje, onemogućavanje sklizanja, širenje požara. Zaštita se odvija inertnim dekorativnim pigmentima, pri čemu je niski omjer pigmenta i veziva [2, 5].

U tablici 4. prikazana su i objašnjena neka od svojstva gore navedenih premaza. Prikazani su glavni, posebni i osnovni zahtjevi premaza.

Tablica 4. Sažetak zahtjeva za sustav premaza [16]

Premaz	Glavna funkcija	Posebni zahtjevi	Osnovni zahtjevi
Temeljni premaz	-prionjivost	- prionjivost na metalnu površinu - veza s međupremazom	- prionjivost - kohezija - otpor koroziji
Međupremaz	- debljina sustava premaza	- veza s temeljnim premazom - veza sa završnim premazom	- kohezija - debljina sustava premaza - električni otpor - otpor na kemikalije
Završni premaz	- otpor atmosferskim uvjetima	- otpor atmosferskim i okolišnim uvjetima - prijanjanje na međupremaz	- otpor prema kemikalijama - otpor prema vodi - lijep izgled

3.3.1. Čimbenici za odabir optimalnog sustava premaza

Kako bi odabir sustava premaza bio što bolji, potrebno je uzeti niz čimbenika pomoću kojih bi se osiguralo najekonomičnije i tehnički najbolje rješenje. Neki od čimbenika za izbor sustava premaza su :

- korozivnost okoliša
- vrsta površine koju treba zaštititi
- tražena trajnost premaza
- plan postupka nanošenja boje [17].

Korozivnost okoliša je od velike važnosti kako bi se razradili uvjeti u kojima će čelična konstrukcija ili neka instalacija raditi. Kako bi se ustanovio učinak korozivnosti okoliša, potrebno je pod kontrolom imati vlažnost, temperaturu, prisustvo UV zračenja, izloženost određenim kemikalijama u industrijskim tvornicama, mehanička oštećenja.

Ukoliko se radi o zakopanim konstrukcijama, potrebno je u obzir uzeti uvjete tla, vlažnost tla, pH vrijednost i biološku izloženost bakterijama i mikroorganizmima. Kada se radi o vodenom okolišu bitno je gledati na vrstu vode i njezin kemijski sastav. U tablici 5. prikazane su kategorije atmosferske korozivnosti prema standardu ISO 12944 [17].

Tablica 5. Kategorije atmosferske korozivnosti prema standardu ISO 12944 [17]

Kategorija korozivnosti	Primjer okoliša	
	Vanjski	Unutarnji
C1 jako niska	-	Grijane zgrade sa čistom atmosferom, poput ureda, dućana, škola, hotela.
C2 niska	Lagano onečišćena atmosfera, uglavnom ruralna područja	Negrijane zgrade u kojima može doći do pojave kondenzacije, npr. spremišta, sportske dvorane.
C3 srednja	Industrijska i urbana atmosfera s prosječnom razinom onečišćenja sumpornim oksidom. Priobalna područja niskog saliniteta.	Proizvodni objekti s visokom vlažnošću i određenim stupnjem onečišćenja zraka (tvornice hrane, pivovare, mljekare)
C4 visoka	Industrijska i priobalna područja srednjeg saliniteta.	Kemijske tvornice, bazeni, remontna brodogradilišta.
C5-I jako visoka (industrijska)	Industrijska područja s vrlo visokom vlažnošću i agresivnom atmosferom	Zgrade i površine s gotovo konstantnom kondenzacijom i visokom razinom onečišćenja.
C5-M jako visoka (morski okoliš)	Priobalje i pučina s visokom razinom saliniteta	Zgrade i površine s gotovo konstantnom kondenzacijom i visokom razinom onečišćenja.

Tražena trajnost sustava premaza je pretpostavljeni vremenski protok od trenutka prvog nanošenja do prvog održavanja koja se može prema ISO 12944 klasificirati u tri vremenska okvira prikazana u tablici 6.

Tablica 6. Trajnost sustava po ISO 12944 [17]

NIZAK	2 do 5 godina
SREDNJI	5 do 15 godina
VISOK	više od 15 godina

Planiranje postupka nanošenja boje je bitno kako bi se moglo voditi računa o pripremi površine, vremenu sušenja i otvrdnjavanja u odnosu na temperaturu i vlažnost zraka [17].

3.4. Priprema površine za premaz

Kako bi premaz imao što duži vijek trajanja, potrebno je dobro pripremiti površinu metala na koji se nanosi premaz. Priprema se može ostvariti :

- odmašćivanjem
- mehaničkim operacijama
- kemijskim operacijama [2].

3.4.1. Odmašćivanje

Odmašćivanje je potpuno uklanjanje masnih tvari s površina metala i obavezan je proces kod pripreme površine za nanošenje premaza [18].

Može se provesti:

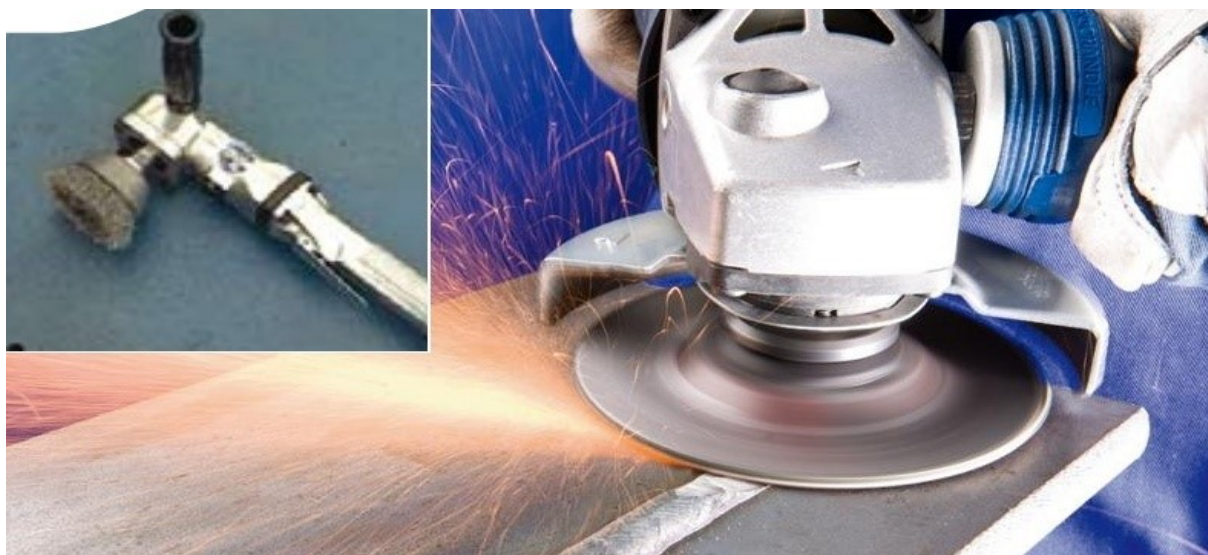
- fizikalnim otapalima
- lužnatim otopinama
- odmašćivanje mlazom vodene pare
- spaljivanjem pri temperaturama višim od 180 °C [2].

3.4.2. Ručno mehaničko čišćenje

Primjenjuje se na manjim mjestima i nije prikladno za velike površine. Ručno mehaničko čišćenje podrazumijeva četke, abrazive na raznim podlogama, zavarivačke čekiće [2].

3.4.3. Strojno mehaničko čišćenje

Svodi se na čišćenje korištenjem električnih ili pneumatskih uređaja na koje se montiraju mehanički alati. Čišćenje se može ostvariti rotacijskim četkama i brušenjem. Rotacijske četke se koriste za manja oštećenja, dok se brušenje koristi za uklanjanje produkata korozije, metalnih kapi od zavarivanja, nadvišenja na površini, zaobljuju se rubovi i ravnaju neke druge nepravilnosti. Rotacijska četka i poravnavanje površine brušenjem prikazano je na slici 13. [2].



Slika 13. Brušenje i rotacijska četka[17,19]

3.4.4. Čišćenje vodenim mlazom

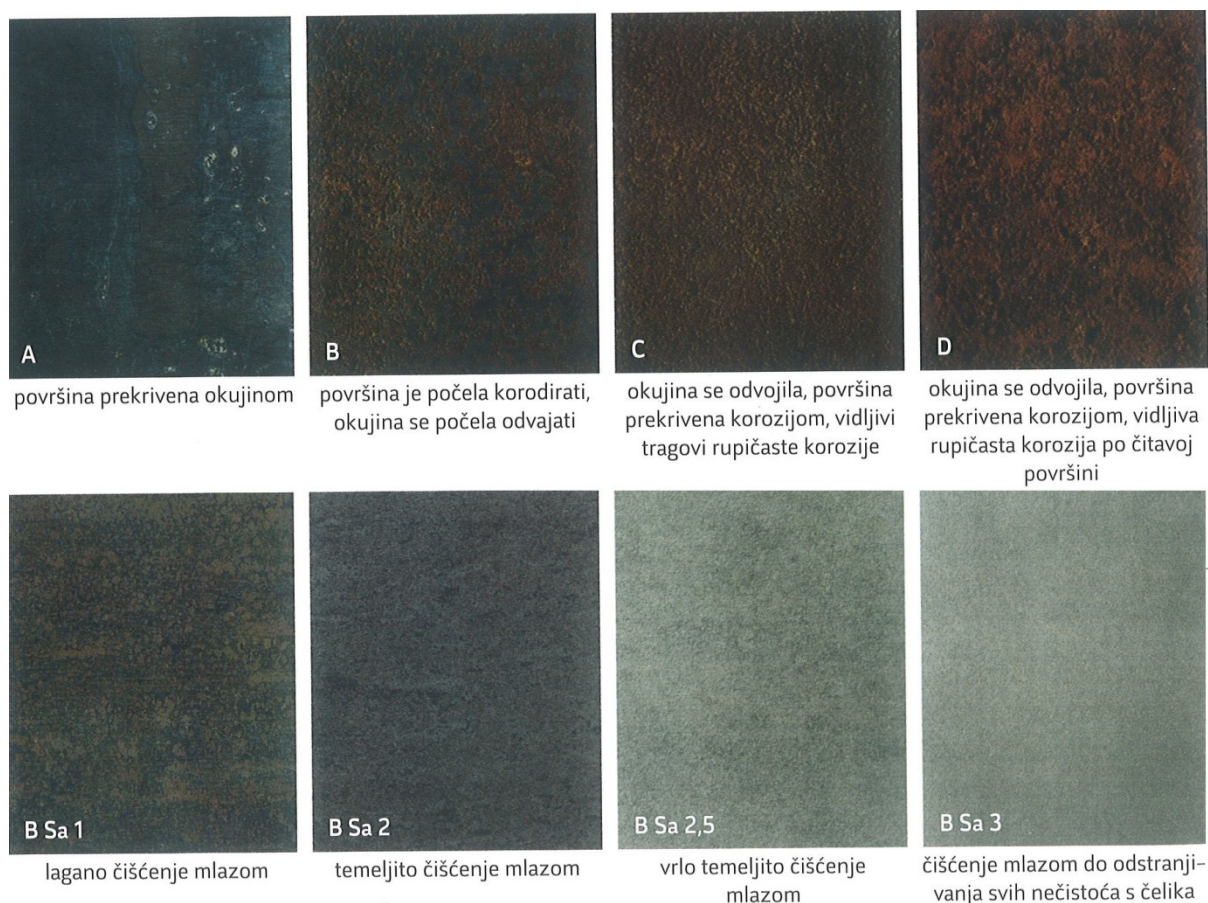
Čišćenje vodenim mlazom svodi se na energiji kojom čestice vode udaraju u metalnu površinu. Nedostatak ove metode je kontakt površine s vodom, pa relativno brzo dolazi do pojave površinske korozije [2].

3.4.5. Čišćenje mlazom abraziva

Provodi se suhim ili mokrim mlazom čestica čija se energija, u trenutku sudara s površinom, pretvara u mehanički učinak. Čišćenje mlazom abraziva jedna je od najučinkovitijih metoda, pomoću koje se dobiva optimalno pripremljena površina. Kao abraziv najčešće se koriste :

- metalni abrazivi (čestice lijevanog željeza, čelika različitog oblika, a naziva se još i sačma)
- mineralni abrazivi – kvarcni pijesak [13].

Na slici 14. prikazane su površine koje su očišćene različitim stupnjevima čišćenja mlazom abraziva.



Slika 14. Površine prije i nakon čišćenja mlazom abraziva [2]

3.4.6. Kemijsko čišćenje

Kiselinsko i lužnato dekapiranje najvažniji su postupci kemijske pripreme površine. Pomoću kiselinskog dekapiranja odstranjuju se hrđe, okujine ugljičnog i niskolegiranog čelika, dok se pomoću lužnatog dekapiranja skidaju korozijski produkti, ali je moguće oštećivanje metala, pa se proces mora pravovremeno prekinuti [1].

3.5. Nanošenje premaza

Nanošenje premaza najčešće je opisano u uputama proizvođača. Ovisno o vrsti premaza koji se nanosi, potrebno je proučiti sve upute i upozorenja koja daje proizvođač.

Ključni čimbenici prilikom nanošenja premaza su :

- klima u kojoj se premaz nanosi
- oprema (vrsta i stanje)
- stvrdnjavanje premaza
- stručnost izvođača
- kontrola kvalitete premaza [13].

Načini nanošenja premaza su :

- kistom i četkom
- valjcima
- prskanje pištoljima na zrak
- vruće prskanje
- elektrostatsko štrcanje
- umakanje
- prelijevanje [13].

4. VODORAZRJEDIVI PREMAZI

Vodorazrjedivi premazi su razvijeni sa zadatkom kako bi zamijenili organska otapala, kojima je prednost neotrovnost i nezapaljivost. Kao otapalo, vodorazrjedivi premazi koriste vodu. Primjenom vode smanjuje se emisija štetnih otapala u atmosferu. Korištenjem vodorazrjedivih premaza smanjuje se emisija za više od 50 g/l. Mogu se nazvati i ekološki prihvatljivi premazi, a njihov trend razvoja je visok, donošenjem zakona o hlapivim organskim spojevima. U ekološki prihvatljive premaze spadaju :

- vodorazrjedivi premazi
- premazi s visokim udjelom suhe tvari
- praškasti premazi
- 100 % bezotapalni sustavi premaza [2].

U tablici 7. prikazani su podaci koji govore da korištenje premaza na bazi otapala pada, te da trend korištenja ekološki prihvatljivih premaza tokom godina raste [2, 12, 13, 20].

Tablica 7. Trend u industriji premaza u Europskoj uniji [2]

Tehnologija proizvodnje	1997.	2002.	2007.	Sadržaj otapala [%]
Konvencionalni premazi s otapalima	56,8 %	50,5 %	46,3 %	40-70
Praškasti premazi	13,2 %	16,0 %	18,1 %	0
Premazi na bazi vode	12,0 %	15,3 %	17,2 %	< 20
Premazi s visokim udjelom suhe tvari	14,0 %	14,1 %	14,2 %	< 30
UV otvrdnjujući premazi	4,0 %	5,1 %	4,2 %	< 10

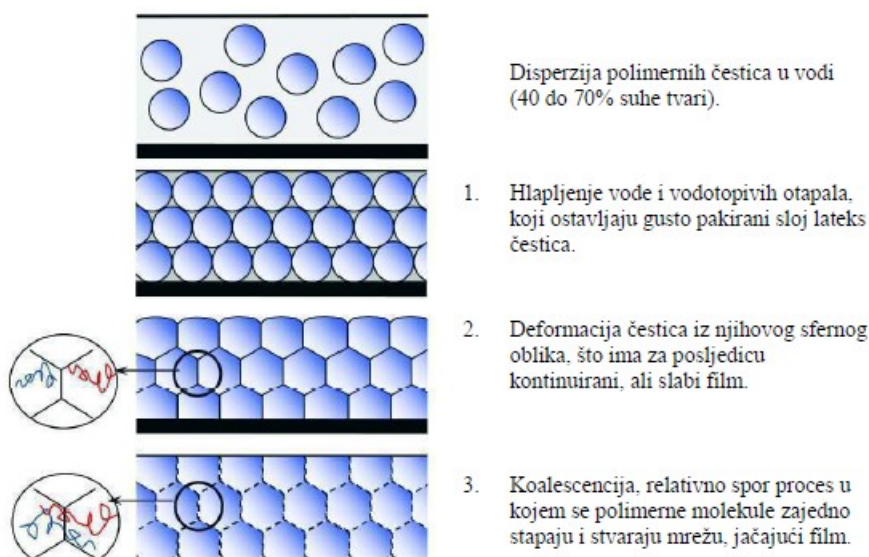
4.1. Klasifikacija vodorazrjeditivih premaza

Vodorazrjeditivi premazi se mogu klasificirati prema načinu na kojem je vezivo provedeno u tekuće stanje na :

- vodotopive smole
- vodene disperzije
- vodene emulzije [2].

Vodotopive smole su detaljno objašnjene u poglavlju 3.2.1.

Vodene disperzije su vodorazrjeditivi sustavi koji čine disperzije polimernih čestica u vodi. Te disperzije čine malu količinu otapala, a služe kao stvaraoci filma, koji djelomično hlape sušenjem. Postupak stvaranja filma može se podijeliti u 3 faze, slika 15. [12].



Slika 15. 3 faze postupaka stvaranja filma [5]

Vodene emulzije su sustavi sastavljeni od dviju faza od kojih je jednu fazu čine polimerne čestice koje su raspršene u drugoj fazi, odnosno vodi. Vrlo su slične vodenim disperzijama. Emulzijski premazi imaju najbolja mehanička svojstva, čvrstoću, odlična kemijska svojstva, te najveću trajnost od gore nabrojanih vrsta [2].

4.2. Prednosti, nedostaci i primjena vodorazrjedivih premaza

Glavni nedostaci vodorazrjedivih premaza su ograničeni klimatski uvjeti i to što se ne mogu koristiti za zaštitu uronjenih konstrukcija, dok im je najveća prednost ekološka prihvatljivost. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza prikazani su u tablici 8. [2].

Tablica 8. Prednosti i nedostaci vodorazrjedivih premaza [12]

Prednosti	Nedostaci
<ul style="list-style-type: none"> - smanjena emisija VOC-a - mogućnost korištenja konvencionalnih postupaka - smanjena otrovnost i miris - povećana sigurnost radnika - lako čišćenje alata - minimalan opasni otpad - dobro vrijeme skladištenja - ostatak osušene boje može se odložiti kao bezopasan otpad 	<ul style="list-style-type: none"> - tendencija stvaranja pjene - zahtijevaju izrazito čistu površinu bez masnoće i prašine - dulje vrijeme sušenja pri višim temperaturama - viša cijena - manja temperaturna otpornost - teško postizanje visokog sjaja - sklonost curenju

Iako raste razvoj vodorazrjedivih premaza tokom godina, premazi na bazi otapala su još uvijek najbolji izbor. Jedini čimbenik koji je na strani vodorazrjedivih premaza je ekologija. Međutim, rastom tehnologija u posljednjih par godina, očekuje se da bi se kvaliteta mogla izjednačiti. Vodorazrjedivi premazi svoju primjenu su našli za bojanje različitih čeličnih konstrukcija, mostova, spremnika, transportnih kontejnera, auto dijelova, poljoprivrednih strojeva, metalnog namještaja [2, 5, 20].

5. PREGLED METODA ISPITIVANJA KORIŠTENIH U EKSPERIMENTALNOM DIJELU RADA

U eksperimentalnom dijelu rada korištene su tri metode pomoću kojih se utvrđuje prionjivost premaza, a to su :

- delaminacija uslijed katodne zaštite
- pull-off test
- elektrokemijska impedancijska spektroskopija

5.1. Odvajanje uslijed katodne zaštite

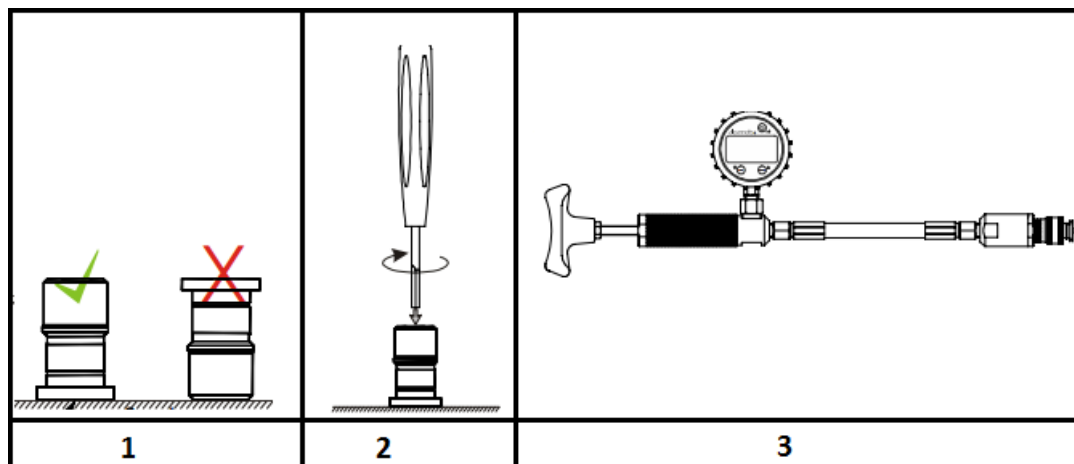
Ovo ispitivanje zasniva se na ispitivanju otpornosti premaza prema odvajanju prilikom izlaganja katodnoj polarizaciji sukladno normi BS EN 10289. Kako bi ispitivanje bilo uspješno provedeno, potrebno je imati električni izvor, ćeliju za elektrolit, elektrode i elektrolit. Kao električni izvor koristi se istosmjerni ispravljač. Potencijal katodne polarizacije potrebno je postaviti na $-1\ 500\text{ mV}$ u odnosu na zasićenu referentnu kalomelnu elektrodu. Ćelija za elektrolit je plastična i volumena je otprilike 150 ml. Potrebno ju je zalijepiti na premaz koji se ispituje kako ne bi došlo do propuštanja elektrolita tijekom ispitivanja. Strujni krug ispitivanja sastoji se od referentne, pomoćne i radne elektrode. Najčešće korištena referenta elektroda je kalomenlna elektroda. U strujnom krugu kao radna elektroda spojeni je uzorak koji se ispituje. Na uzorku je, pomoću svrdla od 6 mm, napravljeno oštećenje koje po standardu ne smije biti dublje 0.5 mm od površine čelika. Kao pomoćnu elektrodu potrebno je koristiti platinsku žicu čiji je promjer jednak od 0.8 mm do 1 mm. Kao elektrolit koristila se otopina od 3 % NaCl. Ukoliko tijekom ispitivanja ponestane elektrolita, dodaje se destilirana voda kao nadopuna [21].

5.1.1. Interpretacija rezultata odvajanja

Nakon što prođe određeno vrijeme ispitivanja, uzorak je potrebno oprati vodom i osušiti. Potrebno je, do površine čelika, zarezati dijelove kružnog presjeka po 30° . U rupu izbušenu svrdlom prije početka ispitivanja stavlja se nož i pokušava se odstraniti dio premaza koji se odvojio. Kako bi se rezultati najlakše interpretirali potrebno je izmjeriti 12 radijusa, nastalih odvajanjem, te napraviti njihovu aritmetičku sredinu. Ako premaz zadovoljava, rezultat njegove aritmetičke sredine mora biti manji ili jednak 8 mm. U eksperimentalnom dijelu završnog rada ovi izrazi biti će potkrijepljeni slikama i rezultatima [21].

5.2. Pull-off test

Pull-off test je metoda ispitivanja prionjivosti premaza kojom se mogu ispitivati jednoslojni ili višeslojni sustavi premaza. Na slici 16. prikazani su osnovni elementi ovog ispitivanja.



Slika 16. Osnovni elementi pull-off ispitivanja [23]

Kao što je prikazano na slici 16. testni valjčići promjera 20 mm se pomoću ljepila spajaju na površinu (1). Veliku pozornost treba obratiti pri odabiru ljepila jer ima veliki utjecaj na ispitivanje. Kako bi došlo do oštećenja premaza, vrlo je bitno da su kohezivna i veziva svojstva ljepila veća nego promatranog sustava premaza. Kako bi se ljepilo osušilo, zalijepljene valjčiće potrebno je ostaviti 2 sata u mirovanju. Nakon 2 sata višak ljepila se odvaja pomoću odvijača (2) te se pomoću odabranog uređaja vrši ispitivanje(3). Odabrani uređaj rezultate daje kao silu na jedinicu površine po formuli 1 [22, 23].

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Pri čemu je prema normi EN ISO 4624 :

σ – naprezanje uslijed kojeg je došlo do odvajanja valjčića od premaza [MPa]

F – sila potrebna za odvajanje valjčića od premaza [N]

A – površina zalijepljenog valjčića [mm^2]

5.3. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je elektrokemijska tehnika ispitivanja koja se temelji na korištenju izmjenične struje. Kod elektrokemijskih tehnika koje koriste izmjeničnu struju ne dolazi do narušavanja sustava, pa se elektrokemijska impedancijska spektroskopija koristi za istraživanja reakcija na granici faza. Opisivanja granice elektroda/elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, moguće je opisati kao električni krug koji se sastoji od kombinacija otpornika i kondenzatora. Zato za svaki ispitivani uzorak postoji njegov ekvivalentni električni krug. Neke od prednosti EIS-u odnosu na sustave koji koriste istosmjernu struju, dane su tablici 9 [4, 24].

Tablica 9. Prednosti EIS u odnosu na DC tehnike [24]

Mala amplituda	EIS tehnike koriste vrlo male pobudne amplitude, koje se nalaze u rasponu od 5 do 10 mV od vrha do vrha vala. Takav val amplitude uzrokuje minimalno narušavanje ispitivanog sustava, te umanjuje pogreške uzrokovane mjernom tehnikom
Proučavanje mehanizama	EIS tehnike omogućuju dobivanje mehanističkih informacija.
Preciznost mjerenja	Mogućnost mjerenja u slabo vodljivim otopinama, za razliku od DC tehnika gdje se javljaju velike greške. EIS se može koristiti za određivanje otpora elektrokemijske ćelije.

Osnovna razlika između AC i DC tehnika je u tome što je frekvencija kod AC tehnika različita od nule. Stoga Ohmov zakon za AC strujni krug glasi :

$$E = I Z \quad (2).$$

Pri čemu je :

E – potencijal

I – struja

Z – impedancija, odnosno ekvivalent otporu kod istosmjerne struje [4].

Zbog frekvencije, koja je različita od nule, otpor se opisuje kao impedancija. Impedancija je ekvivalent otporu istosmjernje struje, a sastoji se od imaginarne i realne komponente impedancije. Stoga se apsolutna vrijednost impedancije može prikazati prema formuli 3.

$$|Z| = \sqrt{Z_{IM}^2 + Z_{RE}^2} \quad (3)$$

Kut između realne i imaginarne osi koji se još naziva i fazni kut prikazan je izrazom prema formuli 4.

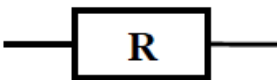
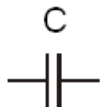
$$\tan \varphi = \frac{Z_{IM}}{Z_{RE}} \quad (4)$$

Pomoću faznog kuta moguće je prikazati svaku fazu posebno, korištenjem određene trigonometrijske funkcije [25].

5.3.1. EIS pomoću ekvivalentnih električnih krugova

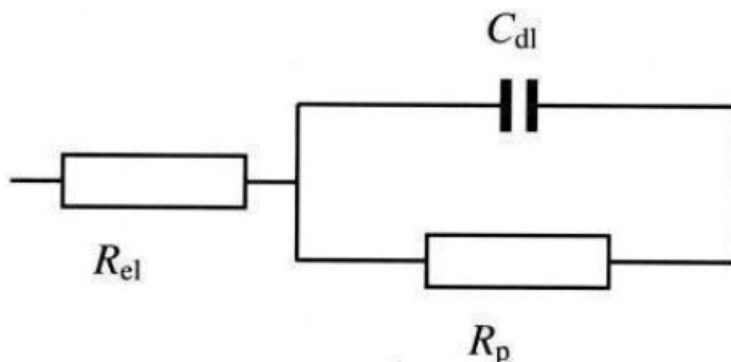
Interpretacija podataka impedancijske spektroskopije se zasniva na korištenju električnih ekvivalentnih krugova, pomoću kojih se može prikazati elektrokemijski proces koji se zbiva na granici radne elektrode i elektrolita. Ekvivalentni krugovi mogu se prikazati kao spoj jednostavnih električnih elementa, koji na taj način čine strujni krug. Električni elementi mogu biti otpornici, kondenzatori i zavojnice. U sklopu ovog završnog rada korišteni su samo otpornici i kondenzatori. U tablici 10. prikazani su elementi strujnog kruga, njihov simbol i impedancijska jednadžba [25].

Tablica 10. Elementi ekvivalentnog električnog kruga [2,24]

Element kruga	Simbol	Impedancijska jednadžba	Značajke
Otpornik		$Z=R+j\ 0$	Otpornik nema imaginarnu komponentu, odnosno struja i impedancija su neovisne o frekvenciji.
Kondenzator		$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$	Impedancija kondenzatora nema realnu komponentu, a imaginarna je funkcija kapaciteta i frekvencije. Za visoke frekvencije impedancija teži k nuli dok pri niskim teži u beskonačnu vrijednost.

5.3.2. Randlesov ekvivalentni električni krug

Randlesov ekvivalentni električni krug se primjenjuje za opisivanje jednostavne elektrokemijske ćelije, a sastoji se od polarizacijskog otpora R_p , kapaciteta dvosloja C_{dl} i otpora elektrolita, slika 17.



Slika 17. Randlesov ekvivalentni strujni krug [5]

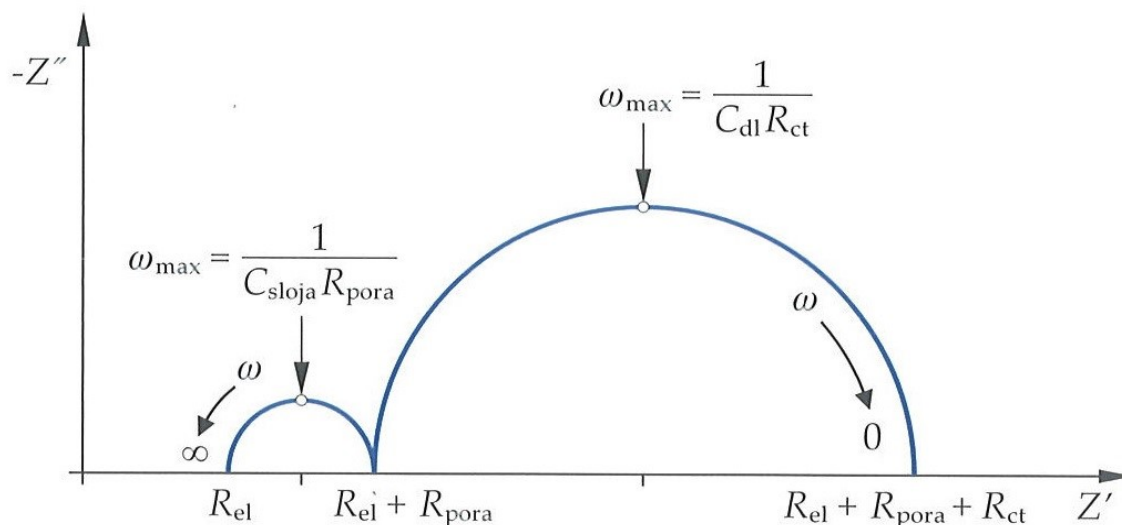
Kada elektrolit dođe u kontakt s premazom, premaz počinje apsorbirati vodu i elektrolit ulazi u pore premaza. Jednom kada elektrolit popuni pore, polarizacijski otpor R_p raste i može se smatrati beskonačnim. U nekim sustavima C_{dl} ne predstavlja kapacitet dvosloja, već može predstavljati stupanj formiranja filma ili prekrivenost elektrodne površine organskim prevlakama [2, 24, 25].

Kako bi se rezultati mogli interpretirati koriste se :

- Nyquistov dijagram
- Bodeov dijagram [25].

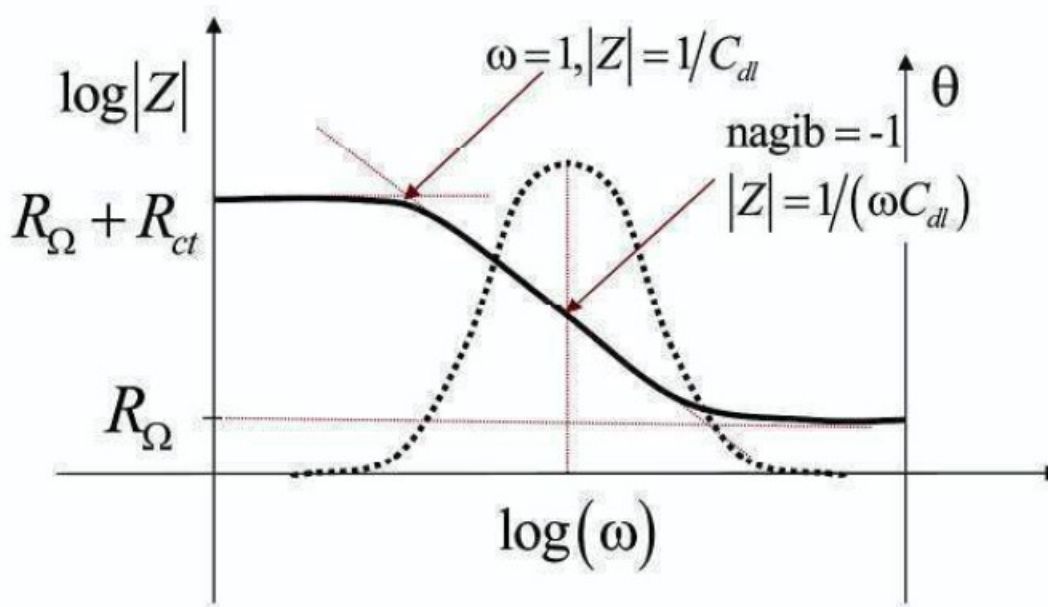
Nyquistov dijagram prikazuje ovisnost imaginarne komponente impedancije u ovisnosti prema realnoj komponenti za svaku, sustavom zadanu frekvenciju. Nyquistov dijagram za Randlesov krug prikazan je na slici 18.

Prema ekvivalentnom strujnom krugu na slici 17., Randlesov strujni krug sastoji se od samo jednog kondenzatora. Zato je sustav u Nyquistovom dijagramu prikazan s jednom kapacitivnom petljom u obliku polukruga. Na najvišim frekvencijama gdje polukrug siječe realnu os nalazi se otpor elektrolita, dok se na najnižoj frekvenciji nalaze otpor elektrolita i polarizacijski otpor. Vrijednost polarizacijskog otpora jednaka je promjeru polukruga [2].



Slika 18. Nyquistov dijagram za Randlesov ekvivalentni krug [2]

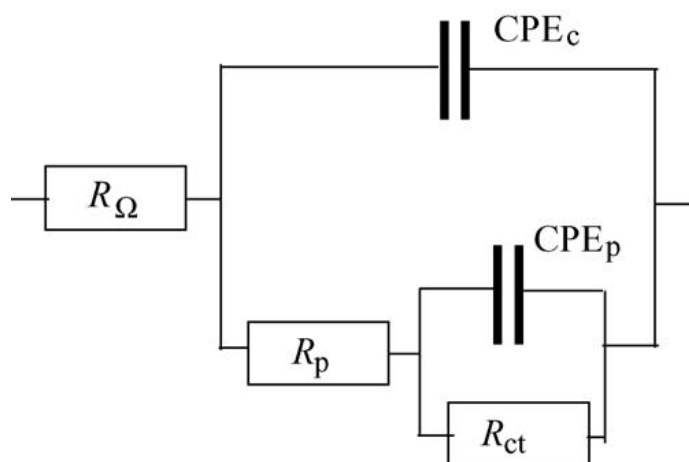
Bodeov dijagram grafički prikazuje podatke koji su jednaki kao i na Nyquistovom dijagramu. Bodeov dijagram je ovisnost logaritma apsolutne vrijednosti impedancije i faznog kuta, o logaritmu frekvencije $\log(\omega)$. Na visokim frekvencijama očitava se otpor elektrolita, dok se u spektru visokih frekvencija očitava otpor elektrolita i polarizacijski otpor, slika 19. Između perioda visokih i niskih frekvencija, krivulja ima oblik pravca s nagibom -1 [2, 24].



Slika 19. Bodeov dijagram za Randlesov ekvivalentni krug [5]

5.3.3. Ekvivalentni krug za porozni premaz

Ekvivalentni električni krug za porozni premaz koristi se kada voda prodire u premaz i tvori dvosloj ispod premaza na granici premaz/metal, uslijed čega dolazi do korozije. Na slici 20. prikazan je krug za porozni premaz. Stvaranje novog dvosloja utječe na električni strujni krug pa se zato dodaju nove komponente, u odnosu na Randlesov, kako bi se svaka pojava mogla opisati. U ovakvom strujnom krugu R_{Ω} predstavlja otpor elektrolita, R_p je polarizacijski otpor (otpor pora), CPE_c kapacitet premaza, CPE_p kapacitet dvosloja, a R_{ct} predstavlja otpor metala na koji je nanesen premaz. Za razliku od Randlesovog ekvivalentnog strujnog kruga, ovaj krug ima dva kondenzatora, zato se prilikom grafičkog prikaza u Nyquistovom dijagramu crtaju dvije kapacitivne petlje, kako bi se kvalitativno prikazali podaci. Otpor kvalitetnog premaza je $> 10^8$, a lošeg premaza $< 10^6$ [2, 25].



Slika 20. Ekvivalentni električni krug za porozni premaz [26]

5.4. Literaturni pregled ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom

U svom radu Mike O'Donoghue, Ron Garret, Vijay Datta, Peter Roberts i Terry Aben ispitivali su, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom, i uspoređivali svojstva dvije vrste epoksi premaza za različito vrijeme sušenja. Korištenjem EIS ispitivali su ponašanje premaza koji se izlaže elektrolitu bez da su imalo oštetili metal ili utjecali na njegova svojstva. Ispitna ćelija je sadržala otopinu od 5 % NaCl, protuelektrodu, referentnu elektrodu i radnu elektrodu koju je predstavljao ispitani sustav premaza. Premazi su bili izloženi otopini 192 h, 528 h i 1000 h jer tokom vremena u pore premaza ulazi elektrolit zbog čega premaz korodira. Kao mjerilo su uzeli podatke drugih istraživača koji su ustanovili da premaz koji ima otpor koroziji $> 10^8$ pruža odličnu zaštitu od korozije dok vrijednost kapaciteta dvosloja ukazuje da je osnovni metal u dodiru s vodom. Visoke vrijednosti kapaciteta dvosloja ukazuju na moguće korodiranje metala. Kako bi odredili tražena svojstva odabrali su ekvivalentni električni krug prikazan na slici 20. Ispitivanjem su dokazali kako za različito vrijeme trajanja sušenja premaz pokazuje bolji otpor elektrokemijskoj koroziji. Za premaz čiji je otpor $< 10^6$ ustanovili su da pokazuje manji otpor elektrokemijskoj koroziji. Red veličina kapaciteta premaza, kapaciteta dvosloja tokom 1000 h ispitivanja nije se bitno promijenio [28].

6. EKSPERIMENTALNI DIO

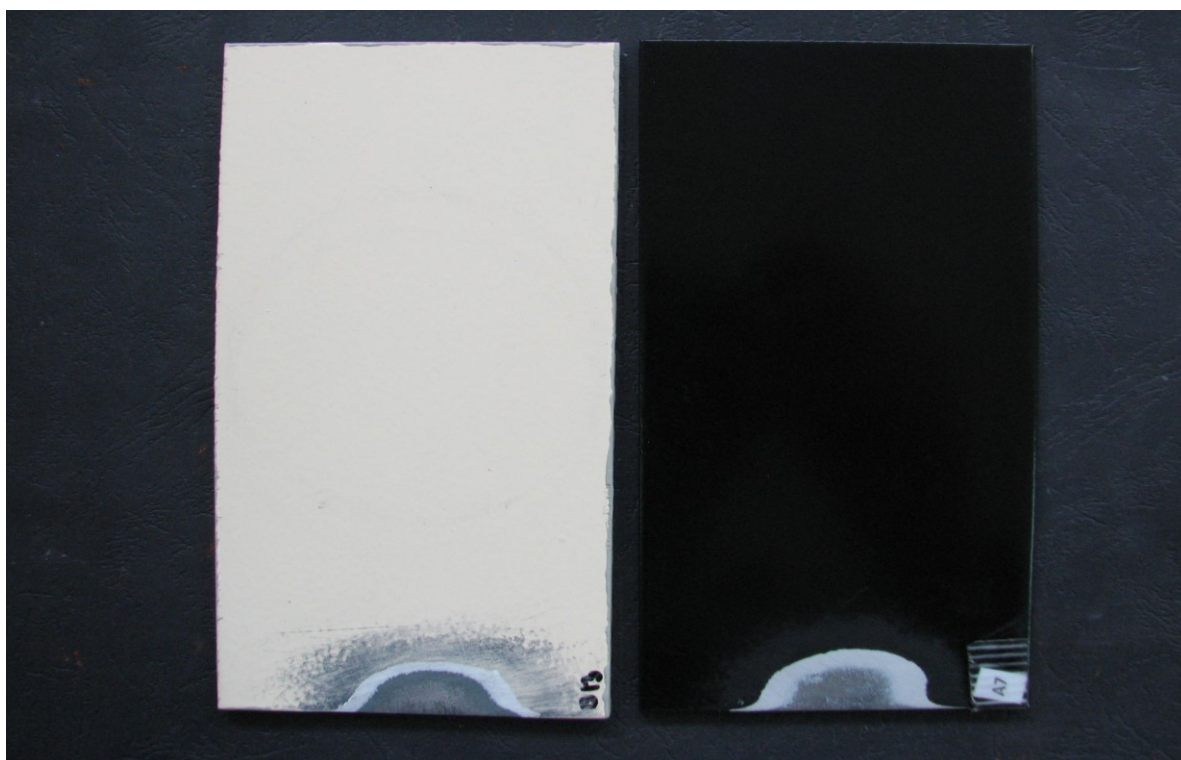
6.1. Korišteni sustav premaza za ispitivanje

U ovom radu ispitana su dva sustava premaza od kojih je jedan dvokomponentni sustav na bazi vode, a drugi trokomponentni sustav na bazi otapala. Komponente sustava dane su u tablici 11. Premaz na bazi vode u daljnjem tekstu biti će označen kao A (crne boje), dok će premaz na bazi otapala biti označen slovom B (bijeleg boje). Oba premaza nanosena su na opći konstrukcijski čelik.

Tablica 11. Sustav premaza za ispitivanje

A		B	
2K EPOXY	180 μm	2K EPOXY Zn-rich zemeljni premaz	80 μm
2K WB PUR	60 μm	2K EPOXY međupremaz	100 μm
		2K PUR završni premaz	60 μm

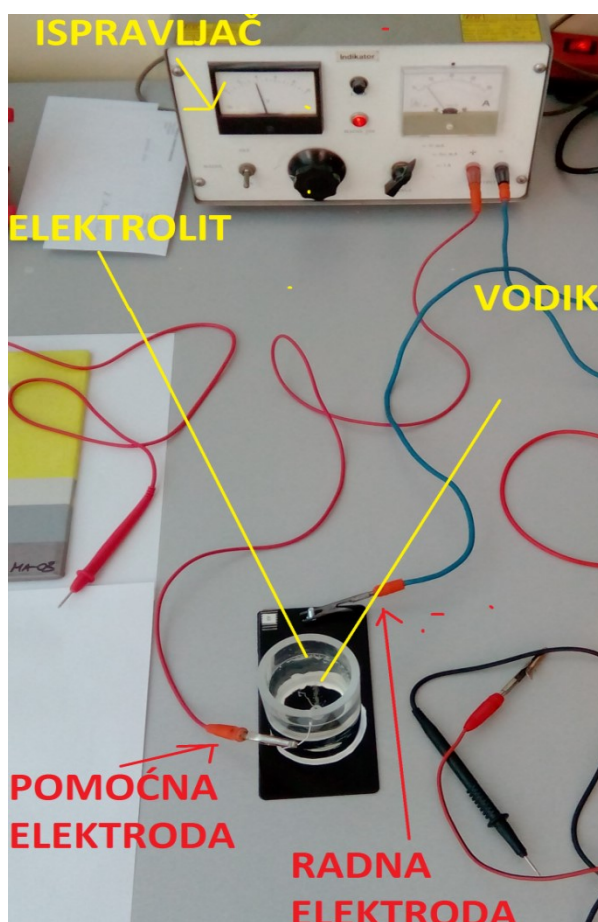
Na slici 21. prikazani su sustavi premaza koji su ispitani u cilju prionjivosti premaza.



Slika 21. Premaz na bazi otapala (lijevo) i premaz na bazi vode (desno)

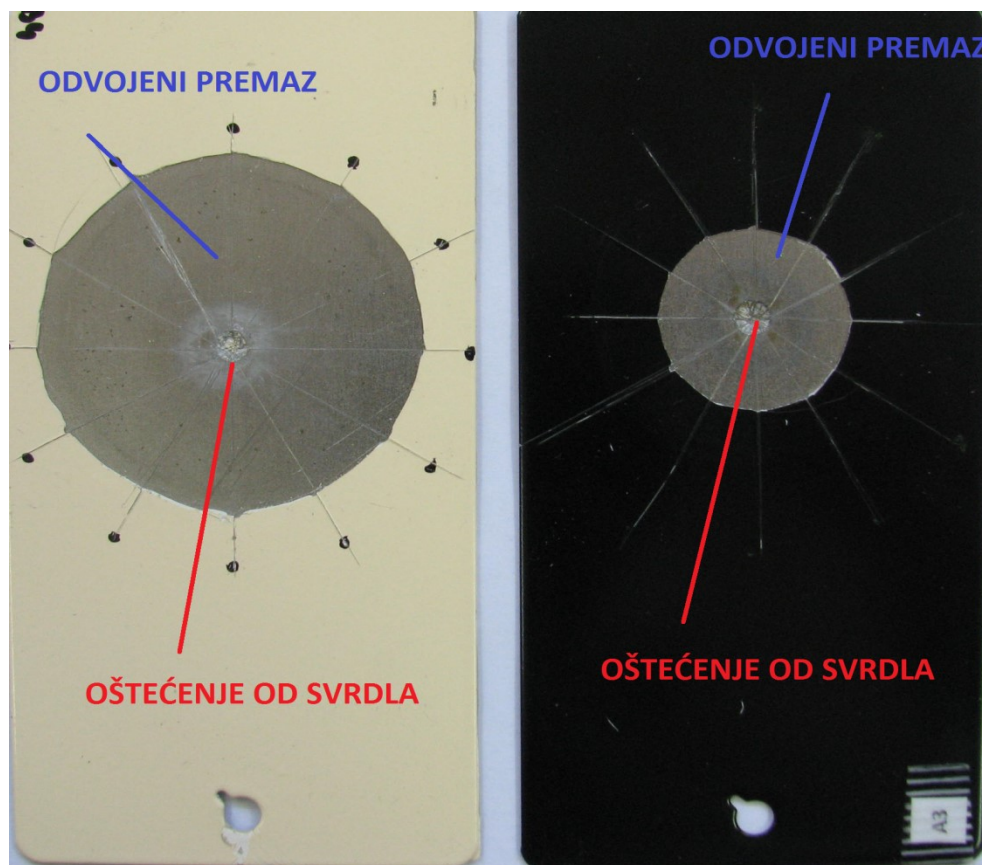
6.2. Ispitivanje odvajanja premaza uslijed katodne zaštite

Ispitivanje delaminacije premaza provedeno je u Laboratoriju za zaštitu materijala, Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Na pripremljenu pločicu s premazom naljepljuje se plastična ćelija u koju se dodaje elektrolit. Elektrolit je 3 % otopina NaCl. Pomoćna elektroda je platinska žica, radna elektroda je ispitani sustav premaza, dok je referentna elektroda zasićena kalomelna elektroda. Potencijal katodne polarizacije u odnosu na referentnu zasićenu kalomelnu elektrodu je $-1\ 500\text{ mV}$. Vrijeme trajanja procesa je 240 h, pri čemu se kao izvor električne struje koristi istosmjerni ispravljač.



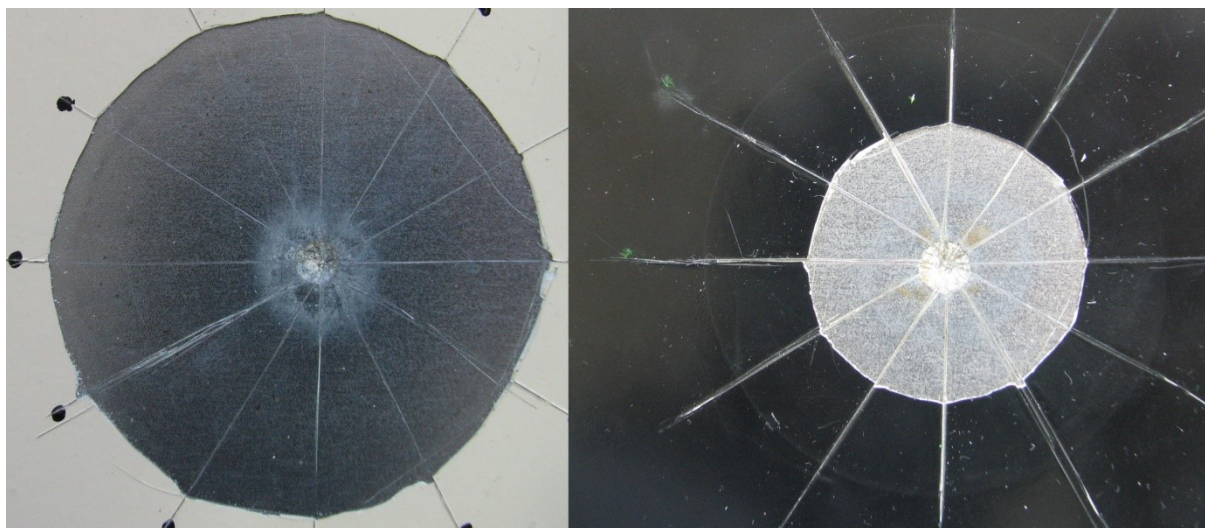
Slika 22. Priprema uzorka za ispitivanje katodne delaminacije

Na slici 22. prikazana je priprema uzorka za ispitivanje katodne delaminacije. Svrdlom je napravljeno oštećenje na premazu i ono se tokom djelovanja katodne zaštite širi. Kada ispitivanje završi, potrebno je zarezati dijelove kružnog presjeka po 30° do površine metala. Odvojeni dio premaza je potrebno odstraniti i očitati vrijednosti 12 veličina polumjera, slika 23.



Slika 23. Odvojeni dio premaza

Na slici 24. prikazan je detaljniji prikaz odvojenog premaza.



Slika 24. Detaljniji prikaz odvojenog premaza

U tablici 12. dane su vrijednosti polumjera odvajanja i srednja vrijednost polumjera.

Tablica 12. Polumjer odvajanja premaza

A		B
Polumjer [mm]		
1.	12	26
2.	13	23
3.	12	22
4.	14	20
5.	13	22
6.	13	22
7.	12	23
8.	13	24
9.	13	23
10.	13	25
11.	12	26
12.	13	25
Aritmetička sredina vrijednosti polumjera [mm]		
12,75		23,42

Prema BS EN 10289:2002 aritmetička sredina vrijednosti polumjera mora biti < 8 mm. Srednji polumjer odvajanja A premaza je 12,75, dok je za premaz B jednak 23,42. Što znači da ni jedan premaz nije zadovoljio, pri čemu se premaz na bazi vode znatno manje odvojio od metalne površine. Premazi A i B su sustavi koji nisu kompatibilni s katodnom zaštitom odnosno premazi nisu namijenjeni za zaštitu ukopanih konstrukcija i morsku sredinu već se primjenjuju u industrijskim, urbanim i priobalnim područjima niskog saliniteta i prosječnog onečišćenja.

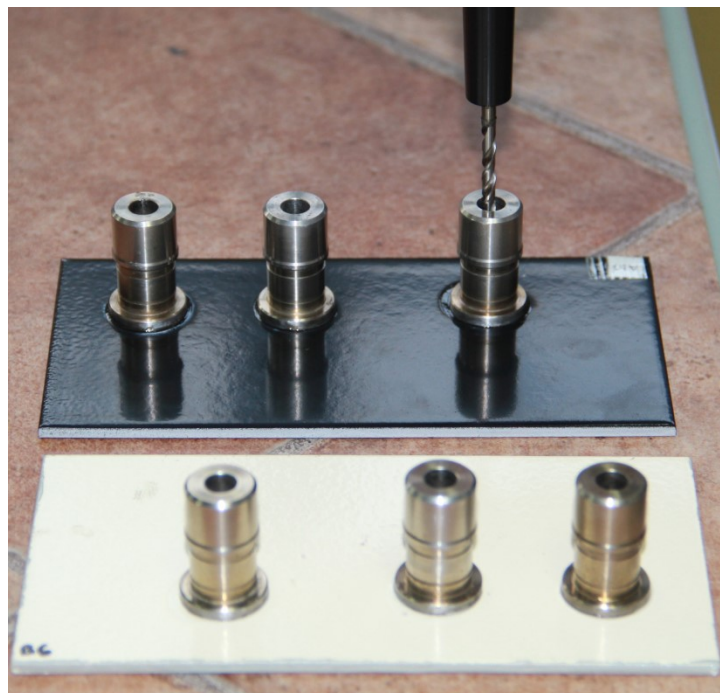
6.3. Pull-off test

U sklopu ovog ispitivanja pripremljena su tri uzorka od svakog premaza. Od pripremljenih uzoraka jedan je ispitan u slanoj komori (240 h), jedan u vlažnoj komori (120 h) i treći uzorak nije bio podvrgnut ispitivanju. Prionjivost se ispituje hidrauličkim uređajem Elcometer 108, prikazanim na slici 25. Na slici 25. se još nalazi valjčići za ispitivanje, ljepiLO, toplinska kliješta kojima se odvaja premaz od valjčića i odvijač za uklanjanje viška ljeplila.



Slika 25. Oprema za pull-off test

Nakon što se valjčići zalijepe za premaz, potrebno ih je ostaviti 2 sata u mirovanju kako bi se ostvarila dobra veza između valjčića i premaza. Nakon 2 sata potrebno je s odvijačem ukloniti višak ljeplila i pomoću Elcometera 108 ispitati prionjivost premaza, slika 26.



Slika 26. Uklanjanje viška ljepila iz sredine valjčića odvijačem

Na slici 27. prikazano je ispitivanje prionjivosti premaza pull-off metodom.



Slika 27. Ispitivanje prionjivosti premaza

Rezultati ispitivanja premaza A dani su u tablici 13., pri čemu je A1 premaz koji nije bio ispitan, A2 uzorak iz slane komore i A3 uzorak iz vlažne komore. Na isti način ispitan je premaz B, čiji su rezultati prikazani u tablici 14.

Tablica 13. Rezultati pull-off testa za premaz A

Uzorak	σ [MPa]	Aritmetička sredina [MPa]
A1	5,43	5,27
	4,88	
	5,50	
A2	4,24	4,64
	5,29	
	4,40	
A3	6,31	5,09
	5,45	
	3,52	

Tablica 14. Rezultati pull-off testa za premaz B

Uzorak	σ [MPa]	Aritmetička sredina [MPa]
B1	11,97	11,09
	10,85	
	10,45	
B2	5,89	4,91
	5,47	
	3,36	
B3	4,11	4,15
	4,07	
	4,11	

Prema ISO 12944-6 minimalna zadovoljavajuća vrijednost naprezanja je 5 MPa. Ovim ispitivanjem dokazalo se kako su uvjet zadovoljili premazi A1, A2 i B1. Prema dobivenim vrijednostima premaz A ima bolju prionjivost.

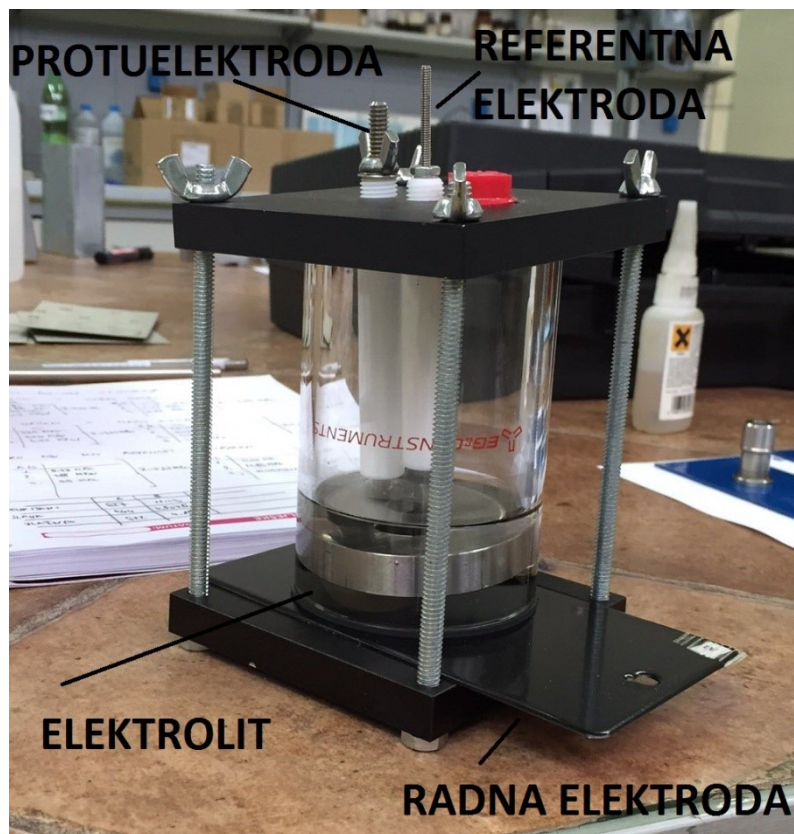
6.4. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

U Laboratoriju za zaštitu materijala na uređaju VersaSTAT 3, elektrokemijskim ispitivanjem elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom odredio se otpor premaza A i B. Na slici 28. prikazan je potencijostat VersaSTAT 3, proizvođača AMTEK, USA.



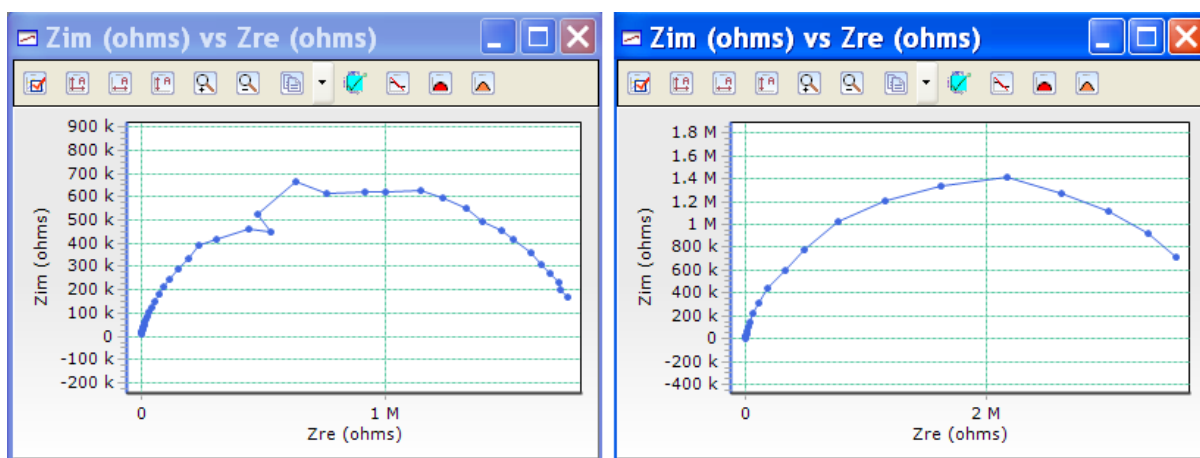
Slika 28. VersaSTAT 3

Ispitivanje elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom provedeno je u 3,5 % otopini NaCl. Referentna i protuelektroda izrađene su od materijala Hastalloy C276. Potencijal Hastalloy C276 je +0,223 V u odnosu na vodikovu elektrodu. Radnu elektrodu predstavljao je uzorak koji se ispituje. Početna frekvencija iznosila je 10 000 Hz, a konačna iznosi 1 Hz. Korištene su amplitude u intervalu između 100 mV i 1000 mV, ovisno o premazu koji se ispitivao. Na slici 29. prikazana je radna ćelija u kojoj je provedeno ispitivanje.

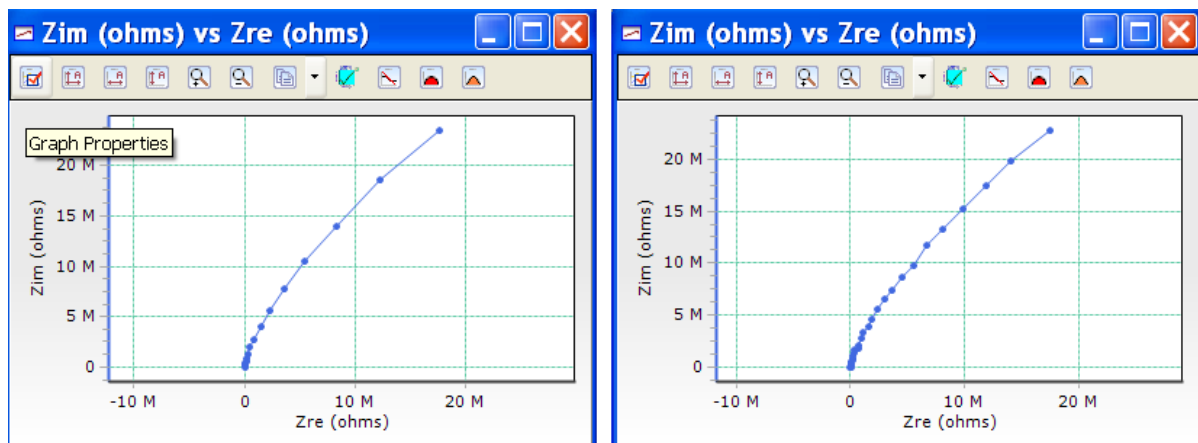


Slika 29. Čelija za ispitivanje

Kao što je ranije objašnjeno u 5.3.2. rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije mogu se interpretirati preko Bodeovog i Nyquistovog dijagrama. Nyquistov i Bodeov dijagram dobivaju se pomoću uređaja VersaSTAT 3. Dobiveni podaci mjerenja se preko VersaSTAT 3 zapisuju u program VersaStudio tvoreći Nyquistov i Bodeov dijagram. Na slici 30. i 31., prikazani su Nyquistovi dijagrami za premaz A i B.

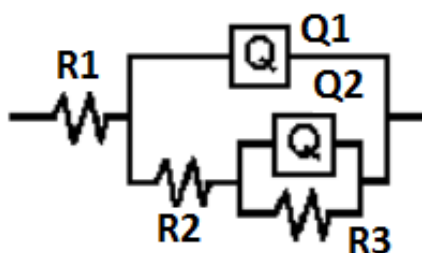


Slika 30. Nyquistov dijagram za premaz A za ispitivanje od 48h (lijevo) i 480h (desno)



Slika 31. Nyquistov dijagram za premaz B za ispitivanje od 288 h (lijevo) i 480 h (desno)

Za dobivene Nyquistove dijagrame u programu ZSimpWin pronađen je ekvivalentni električni krug koji odgovara sustavu premaza A i B kako bi se dobiveni podaci mogli interpretirati. Korišteni električni ekvivalentni krug prikazan je na slici 32.



Slika 32. Ekvivalentni električni krug za premaz A i B

R_1 - otpor elektrolita [Ω]

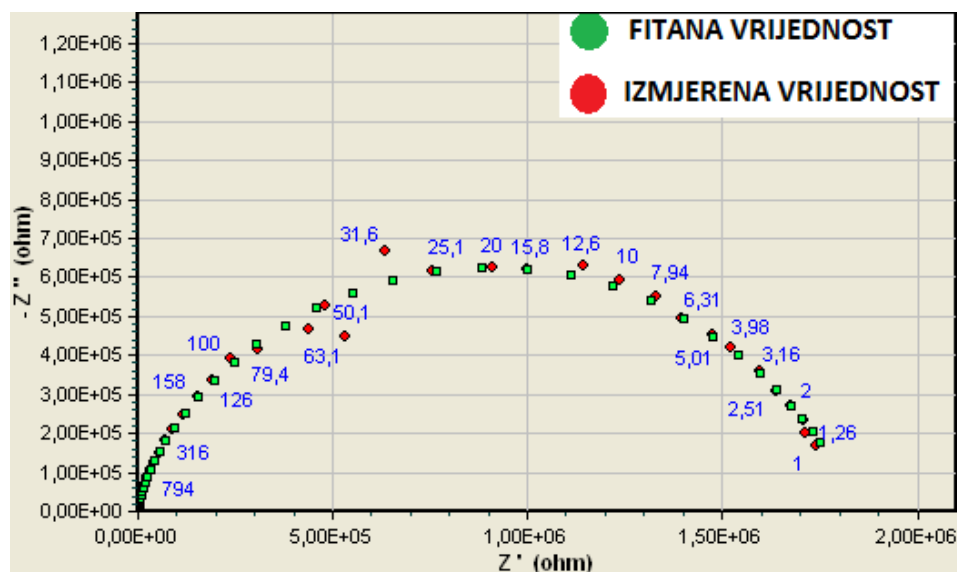
R_2 – otpor premaza [Ω]

R_3 – otpor osnovnog metala [Ω]

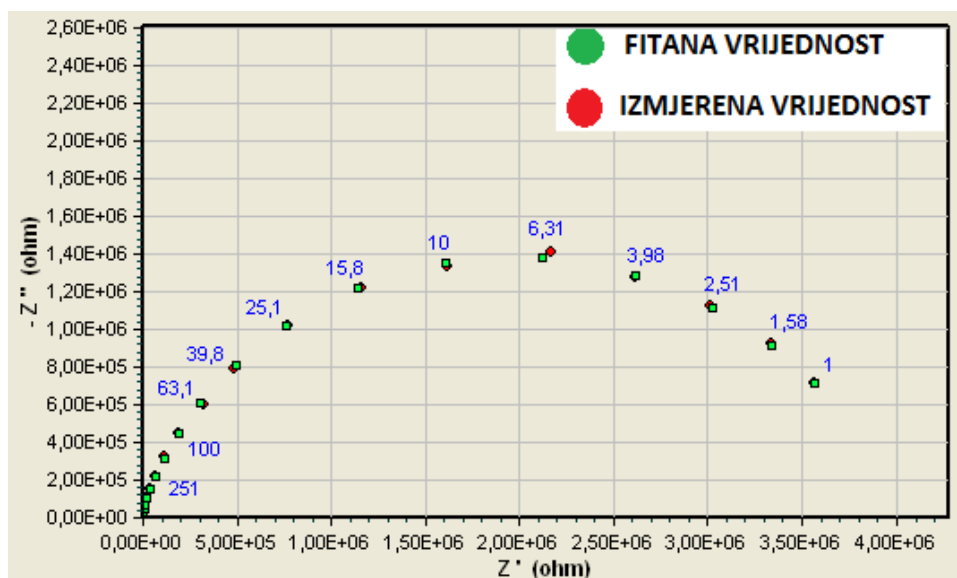
Q_1 – kapacitet premaza [F]

Q_2 - kapacitet dvosloja [F]

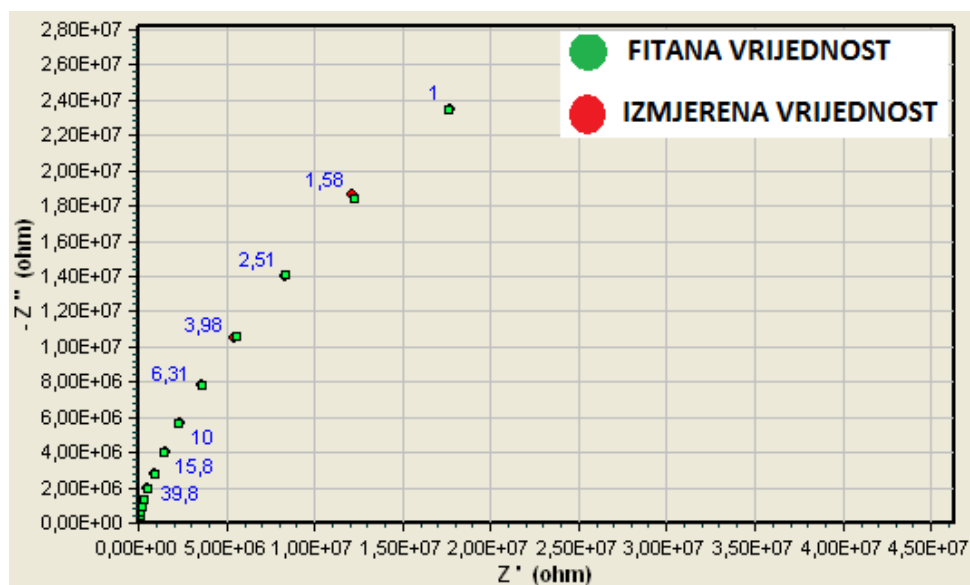
Na slici 33., 34., 35. i 36. prikazano je preklapanje krivulja za ekvivalentni električni krug i dobivenih krivulja u programu VersaStudio. Crvenim točkicama označene su izmjerene vrijednosti, a fitane vrijednosti ekvivalentnog električnog kruga prikazane su zelenim točkicama.



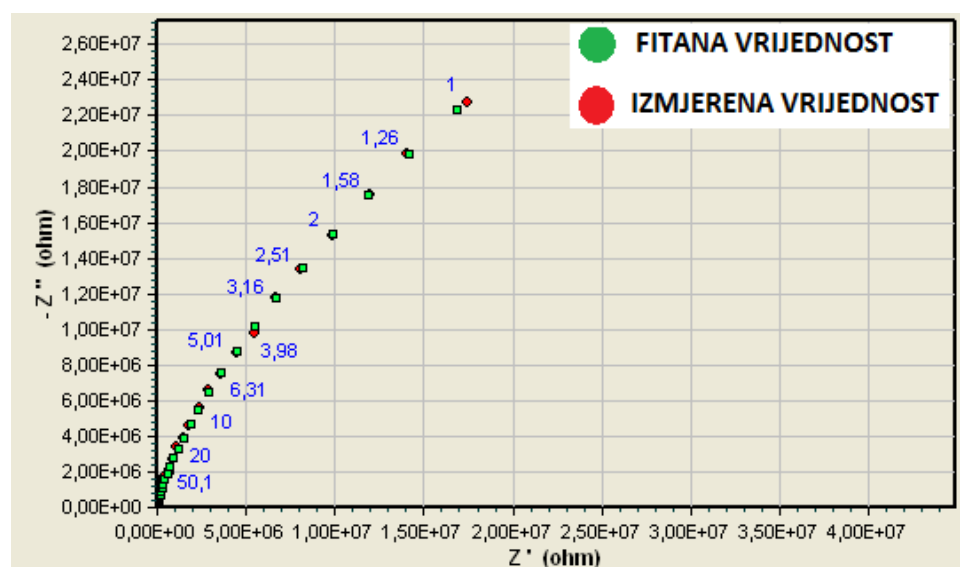
Slika 33. Fitani Nyquistov dijagram za premaz A 48 h



Slika 34. Fitani Nyquistov dijagram za premaz A 480 h



Slika 35. Fitani Nyquistov dijagram za premaz B 288 h



Slika 36. Fitani Nyquistov dijagram za premaz B 480 h

Nakon što je dokazano da se krivulje poklapaju, moguće je koristiti podatke o otporu i kapacitetu, koje daje ZSimpWin. U tablici 15. prikazani su rezultati ispitivanja elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

Tablica 15. Rezultati elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Uzorak	t [h]	R_1 [k Ω]	R_p [Ω]	C_1 [F]	C_2 [F]	R_3 [Ω]
A	48	9,498	$1,248 \cdot 10^6$	$4,494 \cdot 10^{-9}$	$2,782 \cdot 10^{-8}$	$6,051 \cdot 10^5$
	480	8,432	$3,252 \cdot 10^6$	$4,513 \cdot 10^{-9}$	$2,008 \cdot 10^{-8}$	$8,502 \cdot 10^5$
B	288	13,246	$2,201 \cdot 10^8$	$1,860 \cdot 10^{-9}$	$8,547 \cdot 10^{-9}$	$3,641 \cdot 10^5$
	480	13,148	$2,983 \cdot 10^8$	$9,871 \cdot 10^{-9}$	$1,870 \cdot 10^{-9}$	1000,00

R_1 - otpor elektrolita

R_p - otpor premaza

C_1 - kapacitet dvosloja

C_2 - kapacitet premaza

R_3 - otpor osnovnog metala

Kao što je ranije spomenuto u odlomku 5.3.3. otpor kvalitetnog premaza je $>10^8$, a lošeg premaza $<10^6$. Ispitivanje je pokazalo da premaz na bazi otapala ima veći otpor od onog na bazi vode. Premaz na bazi otapala je reda 10^8 , a premaz na bazi otapala 10^6 što je na donjoj granici kvalitete. Vrijednost otpora elektrolita je mala vrijednost koja se u dijagramu prikazuje na najvišoj zadanoj frekvenciji. Što se tiče ostalih vrijednosti, može se reći da je premaz zadržao svoja svojstva tijekom 480 h ispitivanja jer se red veličine nije mijenjao.

7. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih ispitivanja može se zaključiti da :

- Premaz na bazi otapala, ni premaz na bazi vode, ne zadovoljavaju minimalni potrebni polumjer odvajanja premaza, pri čemu je premaz na bazi vode kod istih uvjeta pokazao bolju otpornost odvajanju te se zaključuje da se oba premaza ne mogu koristiti kombinaciji s katodnom zaštitom.
- Ispitivanjem prionjivosti premaza pull-off metodom na etalonskom uzorku premaz na bazi otapala je pokazao znatno veću prionjivost, no izlaganjem oba uzorka u slanoj i vlažnoj komori može se zaključiti da je premaz na bazi vode zadržao svoju prionjivost dok se prionjivost premaza na bazi otapala znatno smanjila.
- Elektrokemijskim ispitivanjem, elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom u trajanju od 480 h oba premaza su pokazala dobar otpor elektrokemijskoj koroziji ne mijenjajući svoja svojstva, pri čemu premaz na bazi otapala ima otpor jednak vrlo kvalitetnom premazu, dok je otpor premaza na bazi vode na granici kvalitetnog premaza.

Zbog ekološke regulative ograničeno je korištenje premaza na bazi otapala, a samim time povećani je trend razvoja premaza na bazi vode. S obzirom na to što su premazi na bazi otapala još uvijek prvi izbor pri odabiru sustava premaza, ovo ispitivanje dokazuje da za ispitivani sustav premaz na bazi otapala i premaza na bazi vode daju približno jednaka svojstva te bi daljnjim razvojem u budućnosti premazi na bazi vode mogli zamijeniti one na bazi otapala.

8. LITERATURA

- [1] Esih, I.: Osnove površinske zaštite, FSB, Zagreb, 2003.
- [2] Juraga I., Alar V., Stojanović I.: Korozijska zaštita premazima, FSB, Zagreb, 2014.
- [3] https://bib.irb.hr/datoteka/749414.Mehanizmi_zatite_od_korozije_-_skripta_2015.pdf (pristup 10.1.2016.)
- [4] Stupnišek-Lisac, E.: Korozijska zaštita konstrukcijskih materijala, FKIT, Zagreb, 2003.
- [5] Stojanović I., Doktorski rad, FSB, Zagreb, 2011.
- [6] Alar V., Toplinska obrada i površinska zaštita, dio površinska zaštita, autorizirana predavanja, Fakultet strojarstva i brodogranje, Zagreb, 2014/15
- [7] Esih I., Dugi Z., Tehnologija zaštite od korozijske II, FSB, Zagreb, 1992.
- [8] https://www.grad.unizg.hr/_download/repository/TKM_3_Predavanje_ZASTITA_METALA_OD_KOROZIJE.pdf (pristup 16.1.2016.)
- [9] <http://www.cincaonahelena.hr/proces-pocincavanja> (pristup 16.1.2016.)
- [10] <http://brod.sfsb.hr/~saracic/Diplomski/Nova%20mapa/Boje.ppt> (pristup 17.1.2016.)
- [11] Kjærsmo D., Kleven K., Scheie J., Corrosion protection, Oslo, 2003.
- [12] Rački N., Boje i lakovi, Chromos, Zagreb, 2004.
- [13] www.pfst.unist.hr/uploads/KZMpredavanje_10.ppt (pristup 18.1. 2016.)
- [14] http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2013_06_69_1366.html (pristup 18.1. 2016)
- [15] https://tkojetko.irb.hr/documents/8305_1680.pdf (pristup 19.1.2016.)
- [16] Munger C., Vincent L., Corrosion prevention by protective coatings, second edition, NACE International, 1999.
- [17] Hempel, Odabir odgovarajućeg sustava premaza, smjernice za zaštitu u skladu s ISO 12944
- [18] Bjegović D., Zaštita metala od korozijske, autorizirana predavanja, Građevinski fakultet Sveučilište u Zagrebu
- [19] <http://www.inddist.com/product-release/2012/06/cc-grind-solid-pferd-grinds-steel-stainless> (pristup 3.2.2016.)
- [20] Juraga I., Stojanović I., Alar V., Šimunović V., Mikić M., Mogućnosti primjene vodorazrjeđivih premaza u brodogradnji, FSB, Pula, 2008

- [21] BS EN 10289, Steel tubes and fittings for onshore and offshore pipelines – External liquid applied epoxy and epoxy – modified coatings, British standard, 2002.
- [22] EN ISO 4624, Paints, varnishes and plastics, Pull-off test for adhesion, 2003.
- [23] <http://www.elcometer.com/images/stories/PDFs/InstructionBooks/108.pdf>
(pristup 6.2.2016)
- [24] Jukić. A, Gorivi članci, Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, nastavni materijal, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu, 2008./09.
- [25] Olivier M. G., Poelman M., Use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for the evaluation of electrocoatings performance, University of Mons, Belgium, INTECH
- [26] Kačarević-Popović Z., Gvozdenović M., Grgur B.N., Progress in organic coatings 56 (2006) 214- 219, 2015.
- [27] ISO 12944-6, Corrosion protection of steel structures by protective paint systems, 1998.
- [28] O' Donoghue M., Garrett R., Datta V., Roberts. P., Aben T., Electrochemical impedance spectroscopy : Testing coatings for rapid immersion service, NACE Internation, Houston, 2003

PRILOZI

I. CD-R disc